



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**STRUKTURA A MECHANICKÉ VLASTNOSTI NÁSTŘIKU
TI-6AL-4V PŘIPRAVENÉHO METODOU COLD SPRAY**

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF COLD SPRAYED TI-6AL-4V LAYER

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jakub Sabela

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Lukáš Řehořek, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Bc. Jakub Sabela**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Lukáš Řehořek, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č. 111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Struktura a mechanické vlastnosti nástřiku Ti-6Al-4V připraveného metodou Cold Spray

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Cold Spray je technologie povrchové úpravy, která je schopna nanášet kovové částice na kovové substráty za pomoci urychlení těchto částic hnacím plynem na supersonické rychlosti. Výhodou je, že dochází k nanášení vrstev bez natavování částic a lze tak deponovat materiály citlivé na tepelné ovlivnění či oxidaci.

V rámci práce budou studovány vzorky nástřiku Ti-6Al-4V získaného pomocí Cold Spray depozice. Studium vzorku bude zaměřeno na vliv různého stupně tepelného zpracování na mikrostrukturu, chemické složení a mechanické vlastnosti povlaku.

Cíle diplomové práce:

- 1) Charakterizace mikrostruktury a chemického složení vzorků Ti-6Al-4V.
- 2) Stanovení mechanických vlastností deponované vrstvy v dodaném stavu.
- 3) Zjištění vlivu tepelného zpracování na mechanické vlastnosti.
- 4) Určení příčin změn mechanických vlastností.

Seznam doporučené literatury:

MORIDI, A., S. M. HASSANI-GANGARAJ, M. GUAGLIANO and M. DAO. Cold spray coating: review of material systems and future perspectives. Surface Engineering. 2014, 36(6), 369-395. DOI:

10.1179/1743294414Y.0000000270. Dostupné také z:

<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743294414Y.0000000270>

KHUN, N. W., A. W. Y. TAN, W. SUN and E. LIU. Effect of Heat Treatment Temperature on Microstructure and Mechanical and Tribological Properties of Cold Sprayed Ti-6Al-4V Coatings. Tribology Transactions. 2016, -(), 1-10. DOI: 10.1080/10402004.2016.1244584. Dostupné také z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10402004.2016.1244584>

WONG, W., A. REZAEIAN, E. IRISSOU, J. G. LEGOUX and S. YUE. Cold Spray Characteristics of Commercially Pure Ti and Ti-6Al-4V. Advanced Materials Research. 2010, -(89-91), 639-644. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.89-91.639. Dostupné také z: <http://www.scientific.net/AMR.89-91.639>

LI, W.-Y., C. ZHANG, X. GUO, J. XU, C.-J. LI, H. LIAO, C. CODDET a K. A. KHOR. Ti and Ti-6Al-4V Coatings by Cold Spraying and Microstructure Modification by Heat Treatment. ADVANCED ENGINEERING MATERIALS. 2007, 9(5), 418–423. DOI: 10.1002/adem.200700022. ISBN 10.1002/adem.200700022. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adem.200700022>


BRIT, A. M., V. K. CHAMPAGNE, R. D. SISSON a D. APELIAN. Microstructural analysis of Ti-6Al-4V powder for cold gas dynamic spray applications. Advanced Powder Technology. 2015, 5(26), 1335-1347. ISBN 80-860-1357-X.

VILLAFUERTE, J., ed. Modern cold spray: materials, process, and applications. Cham: Springer, 2015. ISBN 978-3-319-16771-8.

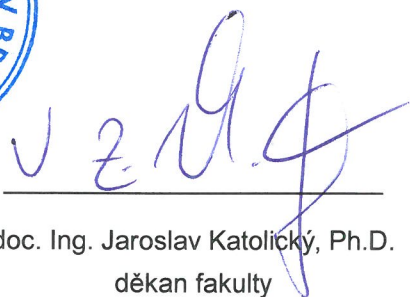
PAPYRIN, A. N. Cold spray technology. London: Elsevier, 2007. ISBN 00-804-5155-1.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19.

V Brně, dne 12. 11. 2018



prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu



doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Diplomová práca sa v prvej časti zaoberá súčasným stavom poznania problematiky cold spray, jej mechanizmom a parametrami depozície, pokročilými povlakmi zhotovenými metódou cold spray, aplikáciami povlakov zhotovených touto metódou a poznatkami titánových a Ti-6Al-4V povlakov a ich tepelným spracovaním. Metódou cold spray bol vyrobený depozit prášku Ti-6Al-4V. V experimentálnej časti bola pozorovaná a skúmaná mikroštruktúra a mechanické vlastnosti dodaného stavu a jeho tepelne spracovaných stavov. Žiňaním pri 600 °C ostali mechanické vlastnosti a mikroštruktúra rovnaké ako v prípade dodaného materiálu. Žiňaním pri 800 °C sa rekryštalizovala mikroštruktúra α a β fáze za vzniku zrnitej mikroštruktúry a došlo k poklesu mechanických vlastností. Žiňaním pri 900 °C sa zlepšili mechanické vlastnosti vďaka zakaleniu mikroštruktúry, ktorá pozostáva z α a α' fázy. Žiňaním pri 1000 °C zhrublo zrno a klesli mechanické vlastnosti. Najlepšie vlastnosti z hľadiska mikroštruktúry a mechanických vlastností mal materiál žiňaný pri 800 °C, kalený a precipitačne precipitačne vytvrdený.

Kľúčové slová

Cold spray, depozícia, adiabatická strihová nestabilita, tepelné spracovanie.

Abstract

Diploma thesis deals in the first part with recent knowledge of cold spray, its mechanism and parameters of deposition, advanced coatings made by cold spray and their applications, knowledge of Ti-6Al-4V coatings and their heat treatment. Deposit of Ti-6Al-4V powder was made by cold spray process. In experimental part, microstructure and mechanical properties of supplied and its heat treated material were observed and examined. Mechanical properties and microstructure remained unchanged by annealing at 600 °C as in the case of supplied material. Recrystallization occurred in microstructure of α and β phases by annealing at 800 °C. Grains were emerged in microstructure and mechanical properties were decreased. Mechanical properties were improved by annealing at 900 °C due to quenching. Microstructure consists of α and α' phases. Mechanical properties were the worst for annealed material at 1000 °C because of coarsened grains. Material which was annealed at 800 °C, quenched and precipitation hardened had the best microstructure and mechanical properties.

Keywords

Cold spray, deposition, adiabatic shear instability, heat treatment.

Bibliografická citácia

SABELA, Jakub. *Struktura a mechanické vlastnosti nástřiku Ti-6Al-4V připraveného metodou Cold Spray* [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-05-21]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/117702>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Lukáš Řehořek.

Prehlásenie

Prehlasujem, že som diplomovú prácu na tému „Struktura a mechanické vlastnosti nástříku Ti-6Al-4V připraveného metodou cold spray“ vypracoval samostatne, pod vedením vedúceho diplomovej práce, s použitím odbornej literatúry a prameňov uvedených v zozname literatúry na konci tejto práce.

V Brne dňa 24. 5. 2019

Jakub Sabela

PodĎakovanie

Rád by som sa touto cestou poďakoval svojmu vedúcemu diplomovej práce Ing. Lukášovi Řehořkovi, Ph.D. za odborné rady a cenné pripomienky. Ďalej sa chcem poďakovať firme Impact Innovations za dodaný experimentálny materiál, Mgr. Janovi Čuperovi za vykonanie chemickej analýzy a poriadenie fotiek zo SEM, pani Ing. Drahomíre Janovej za poriadenie fotiek z fraktografie, pracovníkom Akademie věd České republiky, v. v. i. v Brne za podporu pri vykonaní mechanických skúšok a v neposlednej rade mojej celej rodine, ktorá ma počas celého štúdia podporovala a stála pri mne.

Obsah

Úvod	15
1 Teoretická časť	17
1.1 História	17
1.2 Porovnanie metódy studeného (CS) a tepelného nástreku	18
1.3 Princíp technológie cold spray	19
1.4 Mechanizmus depozície	20
1.4.1 Depozícia 1. vrstvy na substrát	20
1.4.2 Vrstvenie povlaku	24
1.5 Parametre procesu cold spray	25
1.5.1 Dopadová rýchlosť častíc	25
1.5.2 Účinnosť depozície	27
1.5.3 Uhol dopadu častíc	27
1.5.4 Hnací plyn	28
1.5.5 Rýchlosť posuvu	28
1.5.6 Teplota prášku	29
1.5.7 Vzdialenosť konca trysky od substrátu	29
1.5.8 Substrát	30
1.5.9 Morfológia Ti-6Al-4V prášku a jeho mikroštruktúra	31
1.6 Pokročilé povlakovanie metódou cold spray	34
1.6.1 Kompozitné povlaky	34
1.6.2 Nanotechnologické depozity	35
1.6.3 Hybridné povlaky	36
1.7 Aplikácie metódy cold spray	37
1.7.1 Aditívna výroba	37
1.7.2 Oprava dielov	38
1.8 Ti a Ti-6Al-4V zliatina	40
1.9 Tepelné spracovanie Ti-6Al-4V a jeho vplyv na mikroštruktúru	41
1.9.1 Mikroštruktúra	41
1.9.2 Tvrdosť	42
1.9.3 Odolnosť proti opotrebeniu	42
2 Experimentálna časť	43
2.1 Experimentálny materiál	43
2.1.1 Označenie vzoriek	45

2.2	Postup hodnotenia vzoriek	45
2.3	Návrh tepelného spracovania	47
2.3.1	<i>Označenie tepelne spracovaných vzoriek</i>	<i>48</i>
3	Výsledky experimentu	49
3.1	Pórovitosť	49
3.2	Tvrdosť	50
3.3	Chemická analýza.....	51
3.4	Mikroštruktúra.....	51
3.4.1	<i>Materiál 1.14.1</i>	<i>51</i>
3.4.2	<i>Materiál 1.15.1 bez TZ</i>	<i>52</i>
3.4.3	<i>Materiál 1.15.1 žíhaný pri 600 °C / 3 hod.....</i>	<i>52</i>
3.4.4	<i>Materiál 1.15.1 žíhaný pri 800 °C / 3 hod.....</i>	<i>53</i>
3.4.5	<i>Materiál 1.15.1 žíhaný pri 900 °C / 3 hod.....</i>	<i>54</i>
3.4.6	<i>Materiál 1.15.1 žíhaný pri 1000 °C / 4 hod.....</i>	<i>55</i>
3.4.7	<i>Materiál 1.15.1 žíhaný, kalený a precipitačne spevnený.....</i>	<i>56</i>
3.4.8	<i>Overenie funkcie náteru počas TZ.....</i>	<i>56</i>
3.5	Výsledky mechanických skúšok	57
3.6	Fraktografia	59
4	Diskusia.....	63
4.1	Pórovitosť	63
4.2	Tvrdosť	63
4.3	Mikroštruktúra.....	63
4.4	Mechanické skúšky	66
4.5	Fraktografia	67
5	Záver	69
6	Zdroje.....	71
	Zoznam použitých skratiek a symbolov	75
	Prílohy	77

Úvod

Titán a jeho zliatiny sú veľmi dobre známe v priemyselnej praxi ako materiály s vysokým pomerom pevnosti k váhe a excelentnou koróznou odolnosťou. Tieto materiály sú používané prevažne v leteckom a automobilovom priemysle. V blízkej budúcnosti sa odhaduje vysoký nárast využitia titánových zliatin hlavne v letectve. Ich nevýhodou je vysoká výrobná cena súvisiaca s ich náročnou prípravou. Preto sa trh z dôvodu finančných nákladov zameria na údržbu a opravu titánových zliatin. Progresívna technológia, ktorá spĺňa tieto požiadavky na rýchlu rekonštrukciu alebo opravu, sa nazýva ako technológia studeného kinetického naprašovania, známa pod anglickým pojmom cold spray (CS).

Cold spray je proces rýchleho kinetického povlakovania, pričom povlak vzniká urýchlením častíc deponovaného prášku v prúde hnacieho plynu na povrch substrátu. Teplota prášku pritom nepresahuje teplotu tavenia. Častice prekonávajú počas dopadu vysoké plastické deformácie a prichytávajú sa na povrch. Vďaka tejto technológii sa mikroštruktúra modifikuje minimálne a dochádza k nízkej oxidácii povlaku. Táto technológia výrazne znižuje energetickú náročnosť výroby a spotrebu materiálu v porovnaní s konvenčnými metódami ako odlievanie a obrábanie.

Diplomová práca sa v prvej časti zaoberá teoretickými základmi metódy cold spray, medzi ktoré patrí mechanizmus a parametre depozície, pokročilé povlaky zhotovené metódou cold spray, aplikácie povlakov zhotovených touto metódou a poznatkami titánových a Ti-6Al-4V povlakov a ich tepelným spracovaním. V druhej časti je pozornosť venovaná skúmaniu Ti-6Al-4V povlaku pripraveného technológiou cold spray, návrhu tepelného spracovania a jeho vplyvu na mikroštruktúru, chemickému zloženiu a vyhodnoteniu mechanických skúšok.

1 Teoretická časť

1.1 História

Štúdie metódy cold spray siahajú z historického hľadiska až do začiatku 20. storočia.

V roku 1902 si nechal Thurston patentovať svoj objav, ktorého podstatou bola depozícia kovového prášku na kovovú platňu. Prášok bol urýchlený buď prúdiacim plynom pod tlakom alebo tryskou. Najvyššia dosiahnutá rýchlosť urýchlených častíc bola 300 m/s [1].

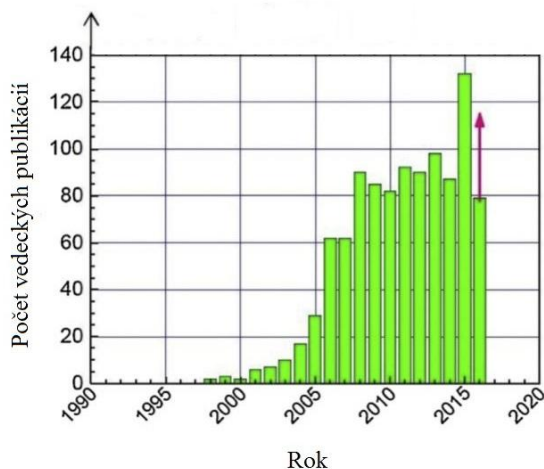
Vyššej dopadovej rýchlosti dosiahol v päťdesiatych rokoch 20. storočia pán Rocheville. Použitím Lavalovej dýzy, pre urýchlenie kovových častíc, dosiahol rovnomerný tenký povlak [2].

V osemdesiatych rokoch 20. storočia bol skúmaný fenomén CS na Inštitúte teoretickej a aplikovanej mechaniky ruskej Akadémie vied v Novosibirsku. Depozícia bola objavená celkom náhodne počas experimentu prúdenia plynu okolo telesa. Vo veternom tuneli bol predmet vystavený supersonickému prúdu plynu, v ktorom sa nachádzali pevné častice. Po ukončení experimentu si vedci všimli deponovanej vrstvy častíc na študovanom predmete [3].

Poznatky a patenty Inštitútu teoretickej a aplikovanej mechaniky ruskej Akadémie vied v Novosibirsku boli dôležité pri ďalšom objasňovaní podstaty a využitia CS v praxi. Po roku 1994, kedy boli uznané patenty aj v USA, vzniklo množstvo postupov prípravy vrstiev materiálu metódou CS [1].

Záujem o skúmanie a rozvoj metódy CS neustále rastie v posledných dvoch desaťročiach. Ide o technologický proces depozície vrstiev materiálu, ktorý má sľubný širokospektrálny potenciál v množstve odvetví. Vďaka tomu v súčasnosti narastá množstvo publikovaných vedeckých prác a článkov s cieľom porozumieť problematike depozície a priblížiť sa komerčnej výrobe. Obr. 1.1 znázorňuje nárast množstva vedeckých publikácií za posledných dvadsať rokov [4].

V súčasnosti sa odhaduje, že je v Európe situovaných 55 % z celkového prieskumu, vývoja a produkcie metódou CS. Oproti tomu je to v USA 20 % a v Číne 7 %. Celosvetovo je však inštalácia výrobkov pripravených metódou cold spray určená z 60 % na prieskum a vývoj a zo 40 % na produkčný zámer [1].



Obr. 1.1 Počet vedeckých publikácií za rok [4].

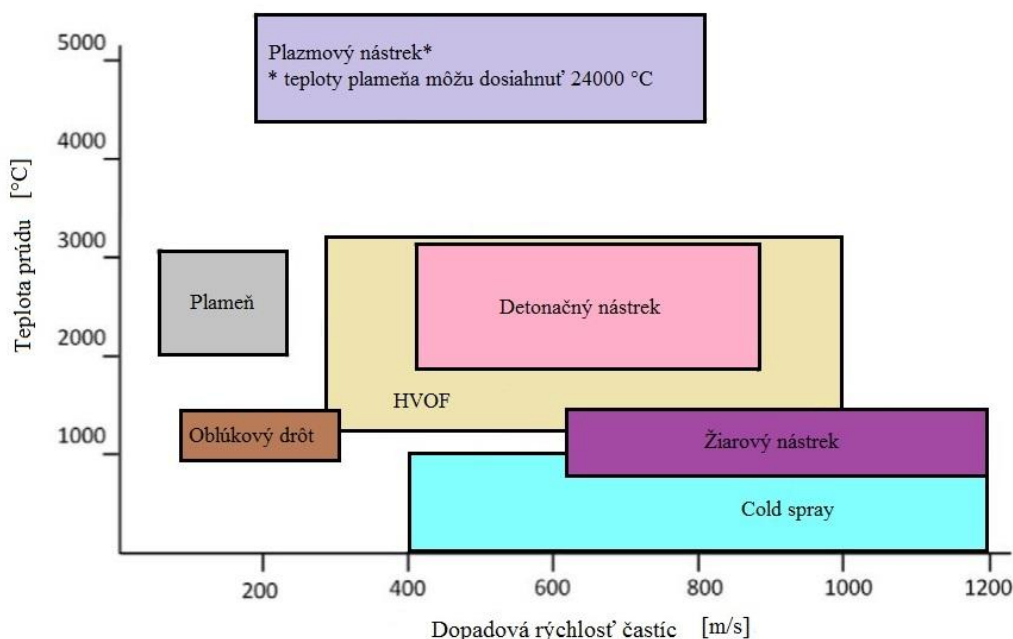
1.2 Porovnanie metódy studeného (CS) a tepelného nástreku

Cold spray patrí medzi najmladšie rozvíjajúce sa technologické metódy výroby povlakov a 3D súčiastok. V osemdesiatych rokoch minulého storočia, kedy sa táto oblasť začala len sporadicky objavovať v odbornej literatúre, existovala už metóda tepelného nástreku.

Metóda cold spray má v porovnaní s ostatnými termálnymi metódami rovnaké využitie a dá sa tvrdiť, že z technologického hľadiska sú si veľmi podobné. Avšak z hľadiska použitia zdroja energie pri výrobe a kvality výsledného depozitu sa tieto zdanlivo totožné metódy zásadne odlišujú.

Podstatou metódy tepelného nástreku je tvorba povlaku zohriatím, roztavením alebo čiastočným natavením prášku tuhého materiálu do podoby kvapalnej kvapôčky. Depozit vzniká zmáčaním povrchu substrátu kvapôčkami a ich rýchlym tuhnutím na povrchu. Vysoké teploty pri natavovaní (až 3000 °C) vedú k nežiaducim difúznym procesom pri tuhnutí, a teda k oduhličeniu, odmiešavaniu a nukleácii nežiaducich fáz. Citlivé materiály na vzdušný kyslík musia byť striekané v ochrannnej atmosfére [5].

Cold spray je proces výroby, pri ktorom možno získať kvalitný depozit za oveľa nižších teplôt (pod 1000 °C), pri ktorých nedochádza k natavovaniu prášku a ani k tuhnutiu. Prášok je po celú dobu procesu v pevnej forme, čo má za následok výborné vlastnosti povlaku. Metóda je vhodná pre materiály citlivé na kyslík (či už prášok alebo substrát), materiály s nízkou tepelnou kapacitou. Produkt má mizivé množstvo zvyškového ťahového napätia a nízku pórovitosť [6].



Obr. 1.2 Klasifikácia nástrekových procesov v závislosti na teplote a rýchlosti dopadu častíc [6].

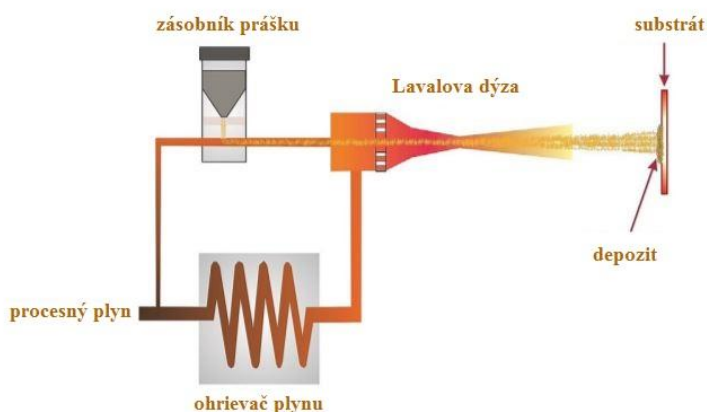
1.3 Princíp technológie cold spray

Cold spray je metóda depozície prášku v pevnom stave, ktorej výsledkom je tenký povlak alebo celistvý produkt v podobe súčiastky.

Častice prášku (veľkosti 1–50 μm) sú urýchléné v konvergentne/divergentnej tryske (alebo Lavalovej dýze) na rýchlosť 300–1200 m/s, za použitia vhodného urýchľovacieho plynu (He, N₂, vzduch). Následne častice dopadajú na dopredu pripravený substrát, kde dochádza k spojeniu častíc so substrátom za vzniku rozhrania prášok/substrát. K spojeniu dochádza pomocou masívnych plastických deformácií a vzniká efekt adiabetickej strihovej nestability. Keď sa substrát zakryje povlakom, nasleduje interakcia častica/častica, čím dochádza k zväčšovaniu hrúbky povlaku [5] [7] [8].

Výsledný povlak má pozitívne mechanické a chemické vlastnosti. Keďže nedochádza k taveniu, kryštalizácii a nevzniká ťahové napätie, riziko vysokoteplotnej oxidácie je nízke. Počas tohto procesu je prášok vystavený supersonickej rýchlosti a teplotám, ktoré za žiadnych okolností nepresahujú teplotu tavenia práškového materiálu. Povlak teda vzniká depozíciou prášku v tuhom stave. Tým pádom sa neuskutočňuje proces tavenia a tuhnutia (nevznikajú nežiaduce fázy) [5].

Podrobnejší popis technológie je znázornený na obr. 1.3 [7]. Vysokotlakový procesný plyn (väčšinou He alebo N₂) s tlakom do 7 MPa je hnaný jednou vetvou do plynového ohrievača a druhou vetvou do zásobníka prášku. Ohrievač zohrieva plyn elektrickou energiou na teploty v rozsahu 300–1100 °C. Ohrev plynu zvyšuje jeho rýchlosť v Lavalovej dýze. V druhej vetve zabezpečuje plyn transport prášku do Lavalovej dýzy, kde sa prášok vmiešava axiálne do zohriateho vysokotlakového plynu. K miešaniu dochádza tesne pred hrdlom dýzy. Urýchlenný prúd plynu s práškom je namierený k substrátu. Vzdialenosť medzi koncom trysky a substrátom je niekoľko centimetrov. Povlak vzniká buď pohybom trysky pomocou robotической ruky v ose hĺbky vrstvenia a pohybom substrátu v osiach kolmých k pohybu dýzy alebo len pohybom robotической ruky s Lavalovou dýzou. Ak je teleso osovo súmerné, depozit môže vznikať rotáciou telesa a posuvom robotической ruky v jednom smere [5] [7] [8].



Obr. 1.3 Schematické znázornenie systému CS [7].

1.4 Mechanizmus depozície

Depozícia je výsledkom za sebou nasledujúcich dopadov malých mikročastíc na substrát supersonickou rýchlosťou. Dopad je spojený s transformáciou kinetickej energie častíc na mechanickú deformáciu a termálnu energiu. Po dopade sa približne 10 % celkovej kinetickej energie uchová v častici vo forme elastickej energie. Porozumenie mechanizmu depozície vyžaduje pochopenie deformácie častíc [7].

Časové rozpätie od prvotného kontaktu častice so substrátom až do momentu ukončenia plastickej deformácie je približne 100 ns. Toto časové rozpätie pozorovania mechanizmu depozície je tak krátke, že nie je možné so súčasnou technikou pozorovať. Preto sú nutné na štúdium fyzikálnej podstaty numerické simulácie. Pre zjednodušenie výpočtov sa simulujú dopady guľovitých častíc na dosku [7].

Proces depozície sa delí na 2 základné skupiny:

- Depozícia 1. vrstvy na substrát
- Vrstvenie povlaku

1.4.1 Depozícia 1. vrstvy na substrát

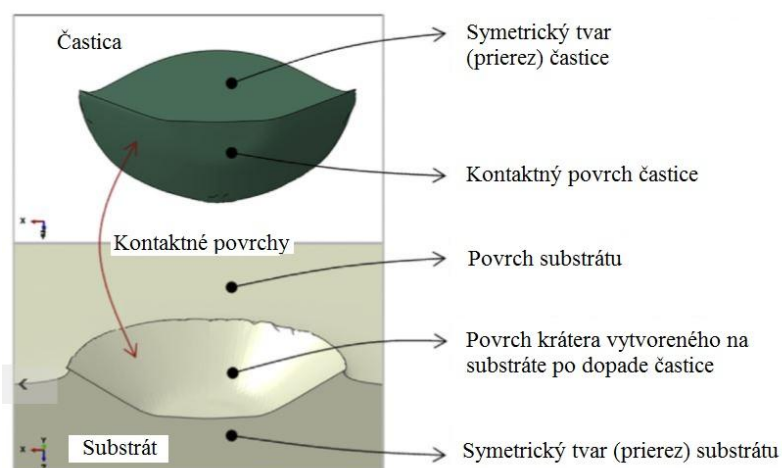
Fyzikálny a materiálový model pre numerické výpočty

Pri dopade častice (obr. 1.4) sa uskutočňujú tieto 2 dominantné mechanizmy spájania častica/substrát:

- Mechanické ukotvenie častice
- Metalurgické spojenie častice so substrátom [9].

K mechanickému ukotveniu častice do substrátu dochádza v dôsledku topológie krátera vznikajúceho po dopade. Tento typ mechanizmu má najväčší podiel na celkovú pevnosť väzby častica/substrát pre kombinácie materiálov kov/polymér, oxid/polymér a kov/kov. Pre kombináciu kov/sklo sa mechanické zakliesnenie uskutočňuje spoľahlivo aj pri malej penetrácii kovového prášku do skla [1].

Pre systémy, ktoré majú tvrdšie častice ako substrát platí, že častice preniknú hlbšie do substrátu a deformujú sa v malej miere. Systémy, ktoré majú dopadajúce častice mäkkšie sa vyznačujú väčšou mierou deformácie častíc.



Obr. 1.4 Povrch deformovanej častice a substrátu simulované na reprezentatívnom numerickom modeli [9].

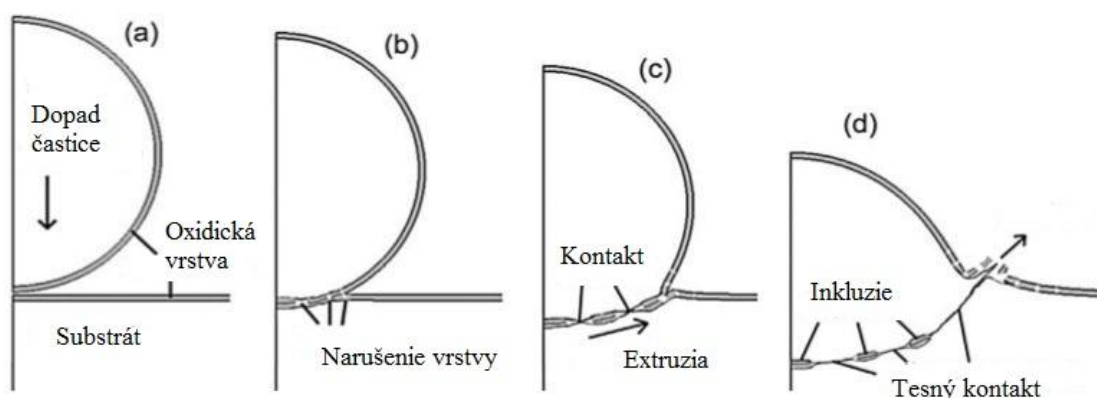
Metalurgické spojenie častice so substrátom sa numericky simuluje metódou konečných prvkov (finite element analysis–FEA). Pre zjednodušenie výpočtov sa vychádza z myšlienky, že proces deformácie sa považuje za adiabatický dej. Teda počas deformácie pri dopade častice je tepelná vodivosť zanedbateľná, pretože vzdialenosť tepelnej difuzivity je oveľa kratšia ako charakteristický rozmer systému materiálu [7].

Počas dopadu vznikajú na rozhraní častica/substrát masívne deformácie a až 1000-násobné predĺženie častice. Deformácia vyvolá vznik tepla na rozhraní. Dochádza k lokálnemu nataveniu hranice častica/substrát poprípade častica/častica. Tuhnutie nastáva okamžite, pričom sa teplo rozptyľuje vedením v objeme telesa. Tak vzniká metalurgický spoj [7].

Oproti pomalému tuhnutiu, ktoré umožňuje pohyby atómov a ich zmenu orientácie, toto rýchle lokálne tuhnutie spôsobené náhlym odvodom tepla zapríčiňuje nepohyblivosť atómov v ich pôvodných polohách. Podstata lokálne nataveného pásu vzniknutého vysokou rýchlosťou deformácie sa vysvetľuje pomocou teórie adiabetickej strihovej nestability.

Adiabatická strihová nestabilita

Vzniká pri interakcii častica/substrát alebo častica/častica. Ide o termálne zmäkčenie rozhrania. Na rozhraní dochádza k rozrušeniu oxidických vrstiev substrátu a častice. To upevňuje ich tesný kontakt a teda formuje väzbu. Vid' obr.1.5 [4] [5] [7].



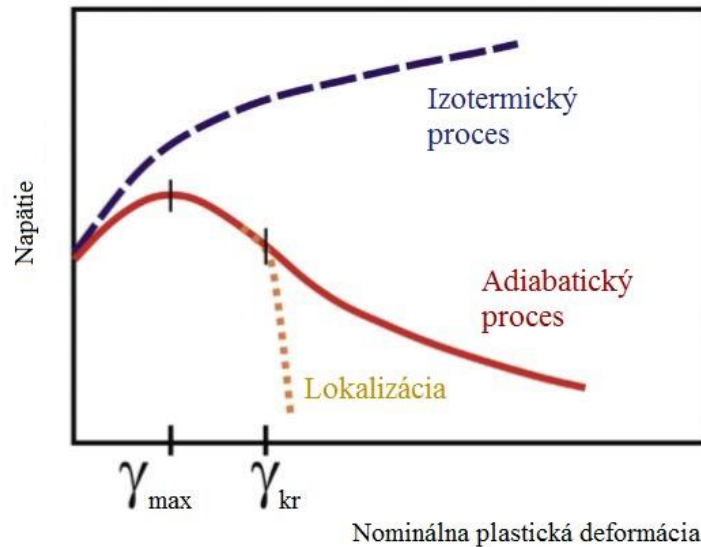
Obr. 1.5 Grafické znázornenie vzniku pevnej väzby [4].

Strihová nestabilita sa prvotne objavuje na vonkajšom okraji kontaktnej oblasti častica/substrát. Zvyšovaním dopadovej rýchlosti sa oblasť rozširuje po rozhraní z obvodu smerom ku stredu kráteru. Strihová nestabilita sa nedostane nikdy až do stredu. Veľké častice sú viac náchylné na strihovú nestabilitu. V prípade krehkých materiálov sa deformácia môže prejavíť najskôr vznikom trhliny v častici a následnou tvorbou väzby so substrátom.

Adiabatickú strihovú nestabilitu vystihuje obr.1.6 [7]. Z obr. vyplýva, že:

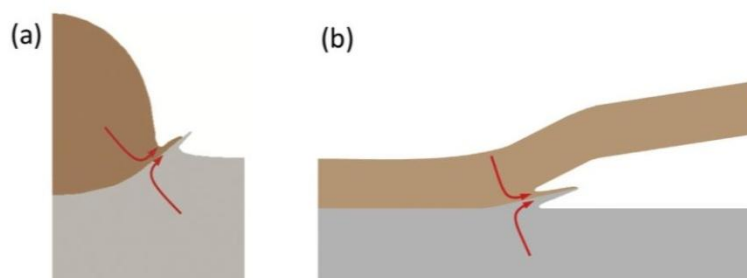
- Plastická deformačná energia, ktorá indukuje teplo, zvyšuje teplotu rozhrania a teda aj substrátu a zapríčiňuje jeho zmäkčenie. Tento fakt znižuje rýchlosť spevňovacieho procesu.

- Napätie vznikajúce pri deformácii dosahuje maximálnu hodnotu pre konkrétnu hodnotu deformácie γ_{\max} a potom sa znižuje s narastajúcou deformáciou (adiabatický proces).
- V reálnych podmienkach sa deformačné zmäkčenie stáva lokalizované v oblasti strihovej instability. Napätie klesá rýchlo k 0. Od hodnoty γ_{kr} sa stáva materiál nestabilný (lokalizácia). Navonok sa to prejavuje vystrieknutím medzifázového prúdu zmiešaného materiálu (anglicky jetting). Výtrisk rozrušuje oxidickú vrstvu rozhrania častica/substrát [5] [7].



Obr. 1.6 Schéma skúšky krutom pre typický kovový materiál [7].

Vznik výtrisku sa v odbornej literatúre pre pochopenie prirovnáva k vzniku explozívneho zvaru, pretože ide o rovnaký mechanizmus depozície. Zvar vzniká v tuhom stave extrémnym urýchlením voľnej dosky smerom k substrátu detonáciou výbušniny na povrchu dosky. Po výbuchu sa doska spojí so substrátom, ako je viditeľné na obr. 1.7 [7]. Dochádza k vysokorýchlostnému toku materiálu, vďaka ktorému sa odstraňujú nečistoty z povrchu spájajúcich materiálov. Na rozhraní sa objavujú vysoké plastické deformácie a dochádza k metalurgickému spojeniu povrchov.



Obr. 1.7 Znáznornenie toku materiálu (jetting) pri vzniku väzby pre metódu a) CS a b) explozívneho zvaru [7].

Simulácia deformácie

Modelovanie viskoplastickej deformácie a prenos tepla vychádzajú z konštitutívnych rovníc, ktoré navzájom prepájajú veličinu napätia σ s deformáciou ε , rýchlosťou deformácie $\dot{\varepsilon}^*$ a teplotou T . Existuje mnoho konštitutívnych rovníc a materiálových modelov, ktoré môžu byť použité pre simulácie. Keďže niektorý model môže byť vhodnejší ako iný, pre vedcov ostáva výzva pri výbere toho najvhodnejšieho.

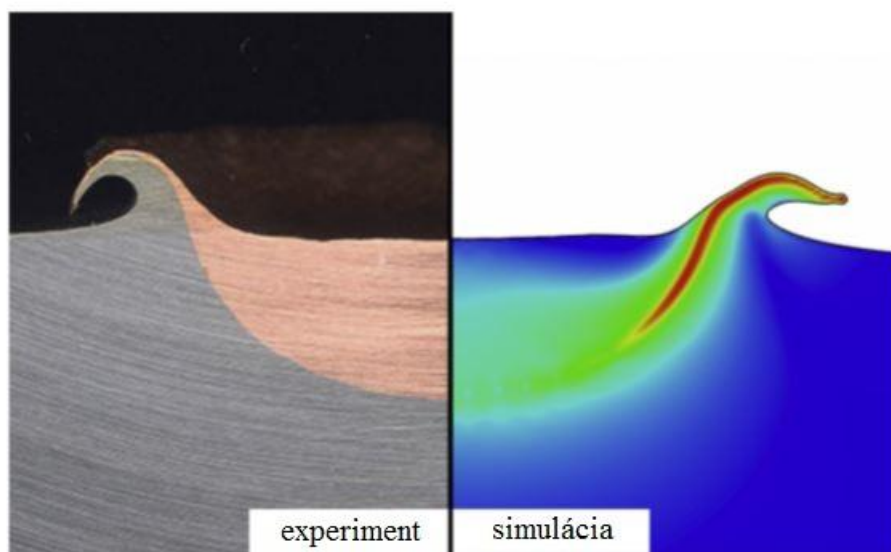
Mnoho štúdií je založených na Lagrangeovej formulácii, ktorá je implementovaná v komerčných softwareoch. Deformačný model získaný počítačovými výpočtami Lagrangeovou metódou je nerealistický, pretože je sprevádzaný nadmerným množstvom bodov pri sieťovaní v metódach konečných prvkov (takýto problém nevzniká pri simuláciách Eulerových formulácií). Avšak podstatnou výhodou a príčinou použiteľnosti Lagrangeovho modelu je, že môže demonštrovať strihovú nestabilitu pri vysokých dopadových rýchlostiach [7].

Eulerove formulácie ponúkajú realistický pohľad na geometriu deformácie (obr. 1.8). Problémom je, že sa modelujú len v 2D oblasti a nemajú dostatočné rozlíšenie, čiže je ťažké rozoznať adiabatickú strihovú nestabilitu [7].

Napríklad vedci Cook a Johnson spísali nasledujúcu rovnicu:

$$\sigma = (A + B\varepsilon^n)(1 + C \ln\dot{\varepsilon}^*)(1 - \theta^m) \quad (\text{MPa}) \quad (1)$$

Kde $\dot{\varepsilon}^*$ je rýchlosť deformácie, ε je deformácia, $\theta = (T - T_{ref}) / (T_m - T_{ref})$ je normalizovaná teplota, pričom T_{ref} je referenčná teplota (izbová teplota) a T_m je teplota tavenia. Ostatné neznáme sú konštanty [7].



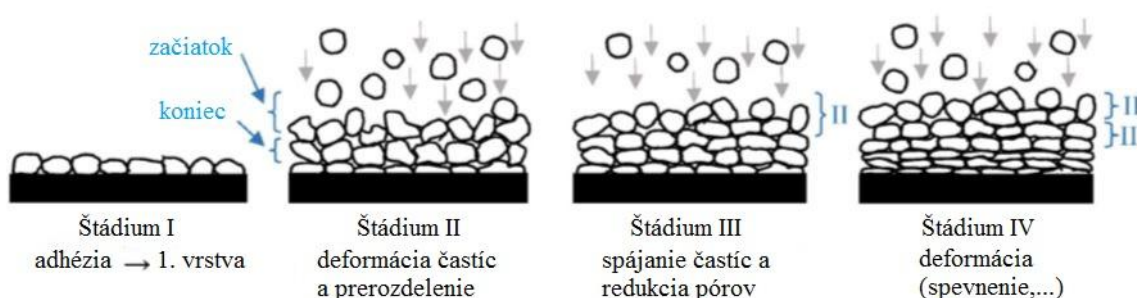
Obr. 1.8 Porovnanie experimentu a Eulerovej simulácie dopadu Cu častice na kovový základ pri 750 m/s [7].

1.4.2 Vrstvenie povlaku

Ako náhle je vytvorená adhézia prvej vrstvy, vznik povlaku už závisí na vzájomnom spojení deponovaných častíc. Kohézia častíc je závislá na mechanickom správaní častíc pri dopade.

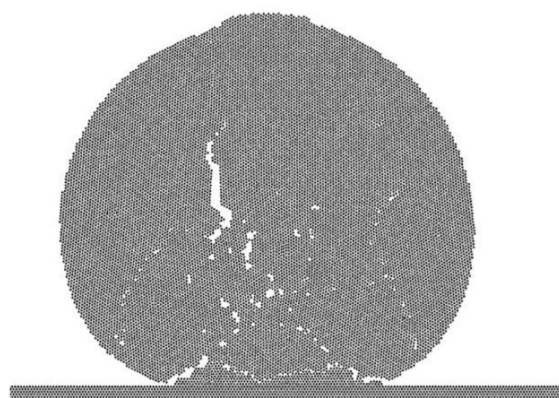
Vrstva povlaku vzniká v takzvaných 4-och etapách (obr. 1.9):

- I etapou je vznik 1. vrstvy deformačným a rotačným pohybom častice pri kolízii (preberaná v kapitole 1.4.1).
- V II. etape sa častice deformujú a prerozdeľujú počas dopadu.
- V III. etape plastická deformácia znižuje percento pórovitosti a vytvára medzičasticovú väzbu.
- Spevňovacím pochodom častíc v IV. etape sa zhutňuje depozit (znižuje sa % pórovitosti) [1].



Obr. 1.9 Štádia formácie depozitu [1].

Mechanizmus vrstvenia povlaku je pre krehké častice odlišný. Na povrchu krehkých častíc sa pri dopade na povrchu nukleujú trhliny (obr. 1.10) [7]. Častica sa roztriešti na fragmenty. Tie sa postupne nakopujú na seba a spájajú. Vzniká kompaktný zhutnený depozit. Čím sú fragmenty menšie, tým je vyššia kohézia povlaku [1].

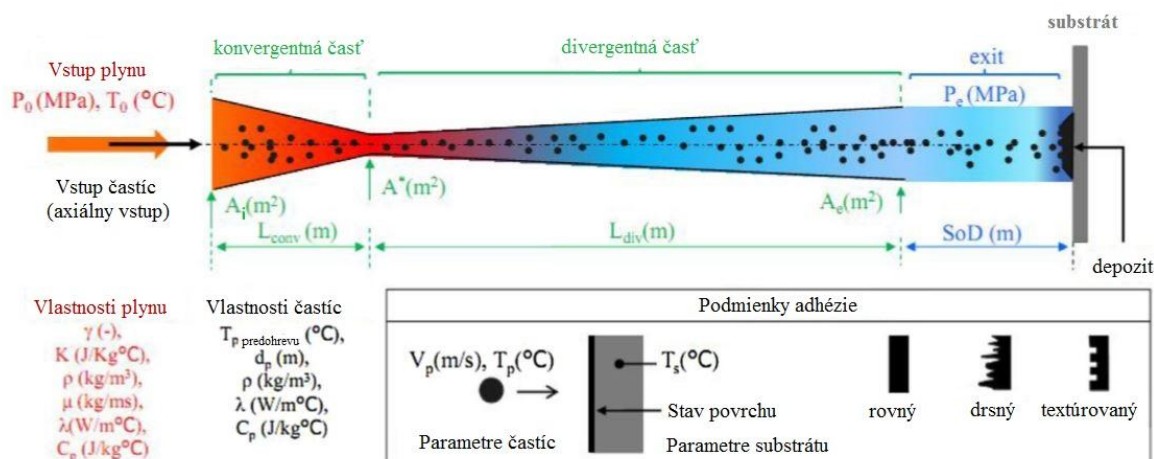


Obr. 1.10 Znázornenie dopadajúcej krehkej častice [7].

1.5 Parametre procesu cold spray

Rýchlosť nárastu depozitu a jeho finálne vlastnosti sú závislé na vstupných parametroch. Počet vstupných parametrov je veľké množstvo. Medzi tie najzákladnejšie patrí dopadová rýchlosť častíc, morfológia a veľkosť častíc, uhol natočenia pištole voči substrátu, vzdialenosť substrátu od konca Lavalovej dýzy, fyzikálne vlastnosti nosného plynu, povrchová drsnosť substrátu, rýchlosť posuvu, teplota plynu a častíc pri dopade. V neposlednej rade je dôležitá aj geometria Lavalovej dýzy, ktorá určuje tvar profilu prerozdelenia dopadajúcich častíc na substrát.

Obr. 1.11 graficky znázorňuje proces metódy cold spray a jej vstupné parametre [2].

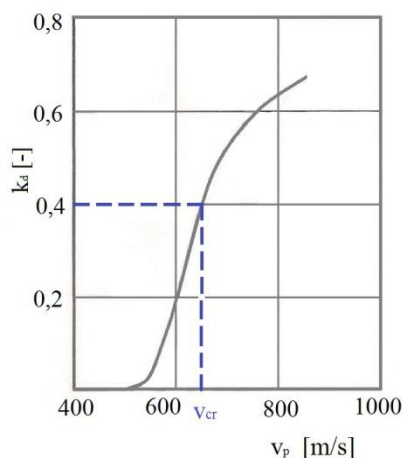


Obr. 1.11 Hlavné parametre procesu cold spray [2].

1.5.1 Dopadová rýchlosť častíc

Dopadová rýchlosť častíc (značená v_p) má pri určovaní parametrov kľúčový význam. Pre rôzny druh materiálu existuje rôzna kritická dopadová rýchlosť.

Kritická dopadová rýchlosť (v_{cr}) je medzná hodnota rýchlosti častíc, pri ktorej sa častice prichytávajú na povrch substrátu s určitou efektívnosťou depozície k_d (obr. 1.12). Ak je $v_p > v_{cr}$ nastáva efektívne povlakovanie depozitu [3].



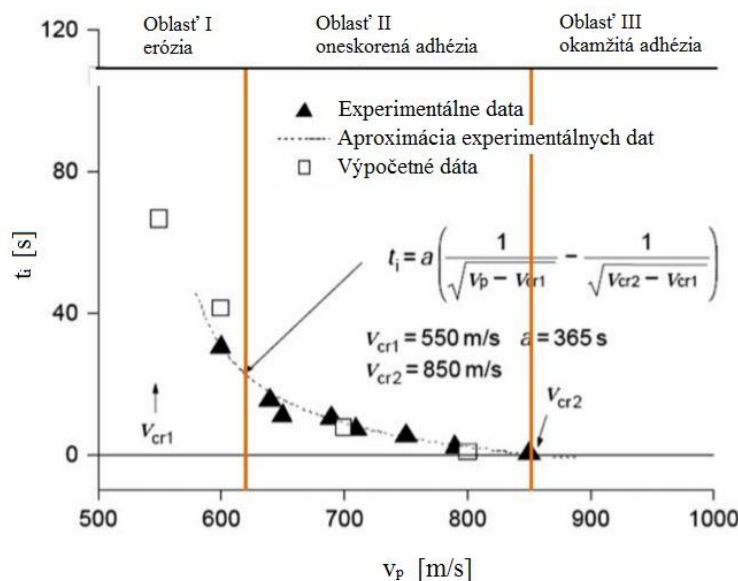
Obr. 1.12 Znázornenie kritickej rýchlosti pre materiál Cu [3].

Obr. 1.13 vysvetľuje vzťah medzi dopadovou rýchlosťou a inkubačným časom na príklade Al častíc narážajúcich na Cu substrát. Inkubačný čas reprezentuje časové rozpätie od počiatku aktivácie povrchu substrátu dopadajúcich častíc až po začiatok adhézie častíc na substrát. Na obr. 1.13 je indukčný čas rozdelený dvomi odlišnými kritickými rýchlosťami v_{cr1} a v_{cr2} na 3 časti [5].

V I. oblasti je $v_p < v_{cr1}$. Znamená to, že dopadajúce častice sa na substrát neprichytia, ale odrazia sa bez ohľadu na zvolený druh prípravy povrchu substrátu [5].

V II. oblasti platí, že $v_{cr1} < v_p < v_{cr2}$. Častice sa na substrát neprichytia ihneď, ale s časovým oneskorením. Spôsobené to je skutočnosťou, že musí dôjsť k aktivácii povrchu substrátu. Čiže najskôr sa dopadajúce častice odrazia od substrátu, čím sa „čistí“ povrch a tvorí sa špecifický mikrorelief. Odrazené častice zvyšujú chemickú aktivitu povrchu tvorbou dislokácií na povrchu reliéfu. Dislokačné centrá slúžia ako nukleačné miesta pre počiatok chemickej interakcie medzi časticou a povrchom. Oblasť II sa nazýva ako „oneskorená adhézna zóna“. Obecnne platí, že rýchlosť prúdu plynu a častíc je nepriamo úmerná indukčnému času [5].

Oblasť III znázorňuje oblasť, kde $v_p > v_{cr2}$. Častice sa zachytávajú na povrch reliéfu bez oneskorenia [5].



Obr. 1.13 Závislosť dopadovej rýchlosti v_p na inkubačnej dobe t_i Al častíc narážajúcich na Cu substrát [5].

Kritická rýchlosť sa určuje experimentálne koreláciou dopadovej rýchlosti častíc s nameranou efektivitou depozície. Na odhad v_{cr} slúžia aj numerické simulácie. Podstatným predpokladom pri výpočte je, že adiabatická strihová nestabilita sa objavuje pri kriticknej dopadovej rýchlosti. Rovnica (2) a (3) slúžia na výpočet v_{cr} pre rovnaký materiál častica/substrát:

$$v_{cr} = \sqrt{\frac{a\sigma}{\rho} + bc_p(T_m - T_p)} \quad (m/s) \quad (2)$$

$$\sigma = \sigma_{UTS}(1 - \theta) \quad (MPa) \quad (3)$$

Kde σ je teplotne závislé napätie tečenia, σ_{UTS} je medza pevnosti v ťahu, ρ je hustota, c_p je tepelná kapacita, T_m je teplota tavenia prášku, T_p je stredná teplota častice pri dopade. Konštanty a , b sú aproximujúce konštanty a θ je normalizovaná teplota z rovnice (1) [7].

Kritická rýchlosť dopadu je funkcia závislá aj na veľkosti častíc. Platí, že čím je veľkosť častíc menšia, tým je kritická dopadová rýchlosť väčšia. Súvisí to s faktom, že menšie častice majú väčší špecifický povrch ako veľké častice, a tým pádom aj vyšší podiel oxidickej vrstvy. Na rozrušenie oxidickej vrstvy je za potreby väčšej kinetickej energie [3].

1.5.2 Účinnosť depozície

Ide o parameter označujúci sa k_d . Účinnosť sa vypočíta:

$$k_d = \frac{m_c}{m_p} \quad (-) \quad (4)$$

Pomer vyjadruje podiel deponovaného množstva prášku m_c , ku celkovému množstvu striekaného prášku m_p . Váha deponovaného množstva sa pritom vypočíta ako rozdiel hmotnosti súčiastky pred a po striekaní.

Podstatou povlakovania je dosiahnuť čo najvyššie percento účinnosti [3] [10].

1.5.3 Uhol dopadu častíc

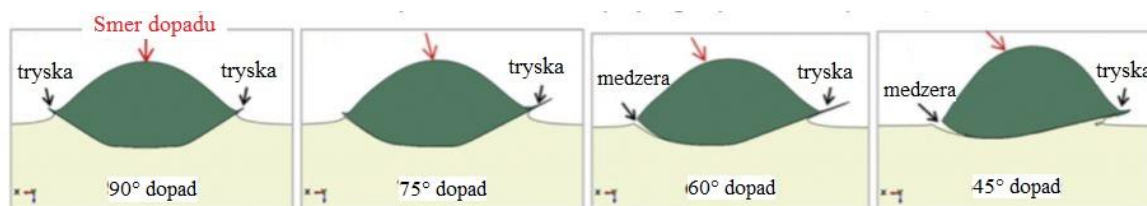
Uhol dopadu sa berie ako uhol medzi vektorom rovnobežným s povrchom substrátu a vektorom rýchlosti dopadajúcej častice. So znižujúcim sa uhlom dopadu sa znižuje veľkosť normálovej zložky dopadovej rýchlosti a hĺbka penetrácie do substrátu. Ak je uhol dopadu tak malý, že normálová zložka rýchlosti dopadu je menšia ako kritická rýchlosť dopadu, častica sa odrazí od substrátu. Preto je nutné určiť vhodný uhol dopadajúcich častíc.

Bolo dokázané, že najvyššia účinnosť depozície je pre titán dosiahnutá pri uhloch dopadu 70° až 90°. So znižujúcim sa uhlom dopadu sa znižuje aj účinnosť. Pri uhlu dopadu 50° sa už neuskutočňuje žiadna depozícia [5].

Obr. 1.14 znázorňuje dopad hliníkových častíc Al6061 na substrát z rovnakého materiálu pri rôznych dopadových uhloch. Malé uhly dopadu spôsobili výskyt nežiaducich medzier v štruktúre, vid' obr.1.14 [9]. Výsledky pána Wanga indikujú nasledujúce závery:

- So zväčšujúcou sa veľkosťou uhlu dopadu sa zvyšuje účinnosť depozície (pri 45° je účinnosť 45 % a pri 90° je účinnosť 100 %).
- So znižujúcou sa veľkosťou uhlu dopadu sa zvyšuje pevnosť väzby (pri 45° je pevnosť 137,9 MPa a pri 90° je pevnosť 34,5 MPa). Príčinou vysokej pevnosti môže byť vyššia teplota rozhrania častica/substrát pri malých uhloch dopadu (dôsledok trenia) alebo kvalitnejší reliéf povrchu (menšie množstvo oxidickej vrstvy), ktorý sa deformuje vďaka odrážajúcim sa časticiam [9].

V praxi sa kvôli vysokej účinnosti depozície používa uhol dopadu 90° .



Obr. 1.14 Simulácia dopadu častíc Al6061 na substrát Al6061 pri rôznych uhloch dopadu [9].

1.5.4 Hnací plyn

Ako hnacie médium sa používa hélium, dusík a vzduch. Najúčinnnejšie z nich je hélium. Má vyššiu plynovú konštantu a nižšiu molekulovú hmotnosť ako N_2 (tabuľka 1).

Tabuľka 1 Špecifický tepelný pomer γ a plynová konštanta R_s vzduchu, He a N_2 [2].

	Vzduch	Dusík	Hélium
γ [-]	1,4	1,4	1,66
R_s [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$]	287	297	2077

Rýchlosť prúdenia plynu v dýze je závislá na γ a R_s . Čím sú tieto konštanty vyššie, tým je rýchlosť vyššia. Čím je rýchlosť prúdenia plynu a častíc vyššia, tým je väzba pevnejšia.

He sa používa pre drahé materiály a pre kovy, ktoré majú vysokú kritickú rýchlosť depozície. Je užitočné pre zvýšenie hustoty depozitu (menšia pórovitosť) a pracovných teplôt. Hoci je He vhodným nosným plynom pre cold spray, nie je ekonomicky výhodné ho používať (vysoké náklady). V súčasnosti sa používa recyklované He, ktoré značne znižuje náklady, no nemôže byť prehlásené za lacnú technológiu.

Vzduch a N_2 sa používajú z dôvodu zníženia finančných nákladov. V porovnaní so vzduchom, N_2 ochraňuje častice pred oxidáciou.

Ľahko deformovateľné materiály sa striekajú pri nízkych teplotách a tlakoch, naopak materiály ako Ti zliatiny, ktoré nie sú ľahko tvárne, sa nanášajú za vyšších teplôt (približne $600^\circ C$ – $800^\circ C$) a tlakov (3–4 MPa) [2] [11].

Kinematika častíc je na začiatku Lavalovej dýzy značne ovplyvnená teplotou a tlakom hnacieho plynu. Úlohou nosného plynu je prenos častíc do dýzy. Nie je nutné, aby bola teplota a tlak nosného plynu vysoké. Nie je však vhodné, aby teplota nosného plynu bola menšia ako teplota hnacieho plynu. V tomto prípade by došlo k premiešaniu plynov a poklesu teploty v dýze. Kinematická schopnosť hnacieho plynu by bola značne limitovaná a účinnosť depozície by klesla v dôsledku premiešania.

1.5.5 Rýchlosť posuvu

Rýchlosť posuvu dýzy nad substrátom má vplyv na výslednú mikroštruktúru a mechanické vlastnosti Ti-6Al-4V povlaku a musí byť riadne kontrolovaná.

Podľa dostupnej literatúry [12] bol prevedený experiment pri rýchlosti posuvu 100 mm/s, 300 mm/s a 500 mm/s.

Bolo dokázané, že drsnosť povrchu povlaku R_a sa znižuje pri vyššej rýchlosti posuvu. Je to pripisované skutočnosti, že pri vyššej rýchlosti posuvu vzniká viac vrstiev a je vyššia distribúcia deformácie častíc.

Ďalším objavom bolo množstvo pórovitosti v mikroštruktúre. Pri vysokej rýchlosti posuvu sa objavilo väčšie množstvo pórovitosti ako pri nižších rýchlostiach. Pórovitosť pri posuve 100 mm/s vykazovala hodnotu 0,5 %, kým pri 300 mm/s a 500 mm/s mala 2,7 % a 3,2 %. Nízka pórovitosť pri posuve 100 mm/s je pripisovaná vyššej teplote depozície a vyššej hrúbke povlaku [12].

Priemerná tvrdosť povlakov pri všetkých troch rýchlostiach posuvu boli vyššie ako tvrdosť substrátu a prášku. Najvyššia tvrdosť bola nameraná pri rýchlosti posuvu 100 mm/s ($385,4 \pm 13,1$ HV), potom pri rýchlosti 300 mm/s ($377,3 \pm 7,7$ HV) a nakoniec pri 500 mm/s ($360,6 \pm 10,2$ HV). Príčinou je množstvo pórovitosti v mikroštruktúre [12].

Skúmaná bola aj pevnosť adhézie. Adhézna pevnosť pri posuve 100 mm/s bola veľmi malá. Vzorka sa rozlomila počas testu pri tlaku 2,5 MPa. Vzorky pripravené pri rýchlosti posuvu 300 mm/s a 500 mm/s vydržali tlak 62,4 MPa. Výsledkom bol poznatok, že ak je väčšia hrúbka povlaku na jeden priechod, zvyškové napätie je vyššie. To vedie k slabšej pevnosti spoja [12].

1.5.6 Teplota prášku

Kvalitu depozitu zásadne ovplyvňuje teplota častíc. Rôzne empirické modely ukázali, že kritická dopadová rýchlosť v_{cr} sa znižuje so zvyšujúcou sa teplotou častíc.

Teória Schmidta hovorí, že existuje určitá teplota T_p prášku, nad ktorou dochádza k termomechanickému zmäkčeniu častíc. Vtedy sú častice pri dopade tvárne. Pod teplotou T_p sú dopadajúce častice krehké [2].

Obecne existujú 2 rozličné metódy ako zahriať častice na vyššiu teplotu:

- Zvýšením teploty nosného plynu
- Použitím predhriatych častíc.

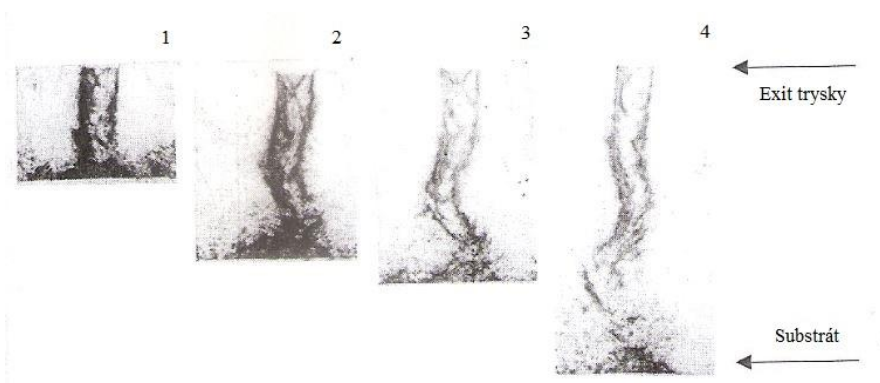
Vedci nie sú schopní v súčasnosti určiť teplotu častíc kvôli technickým obmedzeniam. Kvôli malej veľkosti používaných častíc je náročné získať experimentálne dáta o teplote častíc. Alternatívnou cestou je používanie numerických simulácií zahŕňajúcich efekt prenosu tepla nad povrchom častíc.

Prehriatie prášku spôsobuje zníženie tvrdosti častíc v dôsledku ich žihania. Taktiež dochádza k oxidácii povrchu častíc, čo zvyšuje kritickú rýchlosť depozície v_{cr} .

1.5.7 Vzdialenosť konca trysky od substrátu

Efekt vzdialenosti konca trysky od substrátu bol skúmaný experimentálne a numerickými výpočtami. Bolo zistené, že tento parameter výrazne ovplyvňuje účinnosť depozície.

Z obr. 1.15 je viditeľné, že prúd plynu tesne pred dopadom osciluje od určitej vzdialenosti. Oscilácia prúdu vedie k stratám účinnosti. Pre efektívnu depozíciu je snaha zmenšiť túto vzdialenosť tak, aby nedochádzalo k víreniu prúdu. Určenie vhodnej vzdialenosti závisí na výstupnom priemere trysky a rýchlosti častíc [3].



Obr. 1.15 Oscilačný dopad prúdu na substrát. Pomer $z/h=3$ (1), 5 (2), 5,7 (3), 8 (4). Kde z je vzdialenosť konca trysky od povrchu substrátu a h charakterizuje hrúbku prúdu [3].

1.5.8 Substrát

Kvalita substrátu hrá nesmiernu rolu počas depozície. Dôležitá je tvrdosť materiálu, teplota povrchu substrátu a topológia reliéfu.

Tvrdosť

Tvrdosť matrice ovplyvňuje adhéziu pevnosť. Je obecné známe, že ak je materiál tvrdý, dopadajúce častice neprenikajú hlboko do matrice. Mäkký substrát je optimálny, keďže je mechanické ukotvenie častíc efektívnejšie (vykazuje vyššiu adhéziu pevnosť) [7].

Teplota

Zvýšenie teploty substrátu (termomechanické zmäkčenie) umožňuje hlbšie ukotvenie častice pričom môže taktiež zvýšiť adhéziu pevnosť. Vyššia teplota zlepšuje aj kvalitu povlaku. Všetko však záleží na voľbe materiálu prášku a substrátu. Je nutné poznamenať, že existuje aj negatívny dôsledok ohrievania substrátu (hlavne pre náchylné materiály na oxidáciu). So stúpajúcou teplotou povrch oxiduje a komplikuje mechanizmus depozície [2] [7].

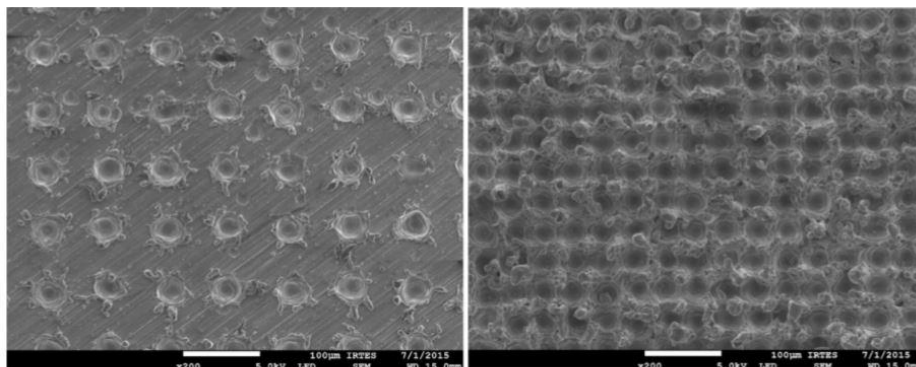
Topológia - drsnosť

Z hľadiska vhodnej topológie povrchu je dôležitá príprava reliéfu povrchu substrátu. Vhodný povrch na vytvorenie povlaku je taký, ktorý neobsahuje kontamináciu a žiadne oxidy. Experimentálne bolo zistené, že drsný reliéf je výhodnejší pre depozíciu.

Reliéf kovových materiálov sa pripravuje pieskovaním alebo leštením. Vhodná príprava reliéfu povrchu sa líši pre rôzne kombinácie častica/substrát. Úlohou pieskovania je odstránenie oxidickej vrstvy a „aktivácia“ – zdrsnenie povrchu. Drsnejší povrch zaisťuje efektívnejšie ukotvenie častice (teda lepšiu adhéziu pevnosť). V súčasnosti sa na prípravu povrchu používa laserová technológia [2].

Laserová technológia vytvára abláciou textúrovaný povrch. Vďaka tomu, že sa nekontaminuje reliéf, je substrát čistý. Abláciou vzniká pomocou vysokoenergetických impulzov pravidelne opakujúci sa vzor. Povrch reliéfu pozostáva z takzvaných „údolí a vrcholov“, obr. 1.16 [2]. Ablácia nielenže vytvára optimálnu drsnosť, ale zohrieva povrch a súčasne zvyšuje povrchovú chemicko-metalurgickú aktivitu [6]. Experimenty dokázali, že technológia laserom je účinnejšia pre mechanické ukotvenie ako technológia pieskovania.

Tretou známou technológiou prípravy je povrchové odmasťovanie. Táto technológia sa aplikuje na záver pred samotným procesom depozície. Výrazne zlepšuje prílnavosť častíc [6].



Obr. 1.16 Typický vzor Al povrchu, (a) slabo textúrovaný a (b) silno textúrovaný povrch [2].

1.5.9 Morfológia Ti-6Al-4V prášku a jeho mikroštruktúra

V tejto podkapitole sú rozoberané 2 druhy práškov. Ide o sférickú morfológiu prášku a o nepravidelnú morfológiu. Sférické prášky (SP) sa vyrábajú metódou atomizácie plazmou a nepravidelné prášky (NP) sa vyrábajú Armstrongovým procesom [13] [14] [15].

Atomizácia plazmou

Polotovary pre výrobu prášku je Ti-6Al-4V drôt (tuhé skupenstvo). Plazmou sa taví kov a zároveň sa v kvapalnej forme rozprašuje. Rýchlosť ochladzovania pri tomto procese je 100–1000 °C/s [15].

Armstrongov proces výroby

Je to nízko nákladový proces výroby, ktorý zahŕňa hydrogenáciu Ti-6Al-4V pri 650–700 °C. Po hydrogenácii sa materiál rozomelie. Následne prichádza do úvahy aj dehydrogenácia pri 350 °C vo vákuu, aby sa vytvoril požadovaný tvar prášku. Kvôli obrovskému rozdielu ochladzovacej rýchlosti, má prášok inú mikroštruktúru ako prášok vyrábaný atomizáciou plazmy [15].

Sférická morfológia prášku SP

SP majú bunkovú povrchovú morfológiu (obr. 1.17 a,b). Zobrazenie kontrastu elektrónových kanálov (ECCI) prierezu častice zobrazilo prítomnosť martenzitických latic. Formujú sa v dôsledku extrémne rýchleho tuhnutia vedúceho k martenzitickej bcc– β fázy transformáciou hcp – α fázy (obr.1.17 c). Bližšie pozorovanie odhalilo výskyt dislokačných dvojčiat vnútri martenzitickej latky (obr.1.17 c). Latky majú obmedzenú deformovateľnosť [13] [14].

Martenzitická α' fáza sa odlišuje od čistej α fázy výskytom defektov, vysokou hustotou dislokácií, množstvom dvojčiat [14] [15].

Nepravidelná morfológia prášku NP

Oproti tomu NP majú odlišnú povrchovú morfológiu v porovnaní s SP. NP sú charakteristické oveľa nižšou hustotou než SP, až 2.9-krát, ale vyšším špecifickým obsahom povrchu. Častica má poréznu štruktúru (obr. 1.17 d,e). NP sú tvorené rovnoosovou α mikroštruktúrou a β fázou po okrajoch. Dá sa viac deformovať ako

martenzitická štruktúra. Prášková difrakcia (XRD) odhalila v štruktúre SP aj NP stabilnú α fázu (obr. 1.17 f) [13] [14] [15].

Morfológia povrchovej vrstvy povlaku

Použitím SP je pozorovateľná adiabatická strihová nestabilita aj takzvaný výstrik. SP si zachovávajú počas depozície svoju morfológiu. Pod mikroskopom sú pozorované medzery medzi časticami [14] [15].

U NP nie je pozorovateľná adiabatická strihová nestabilita – komplikovaná štruktúra robí pozorovanie náročným. Každopádne depozit vytvorený z nepravidelného prášku má hustejšiu štruktúru s malým počtom medzier medzi časticami v porovnaní so sférickým práškom [15].

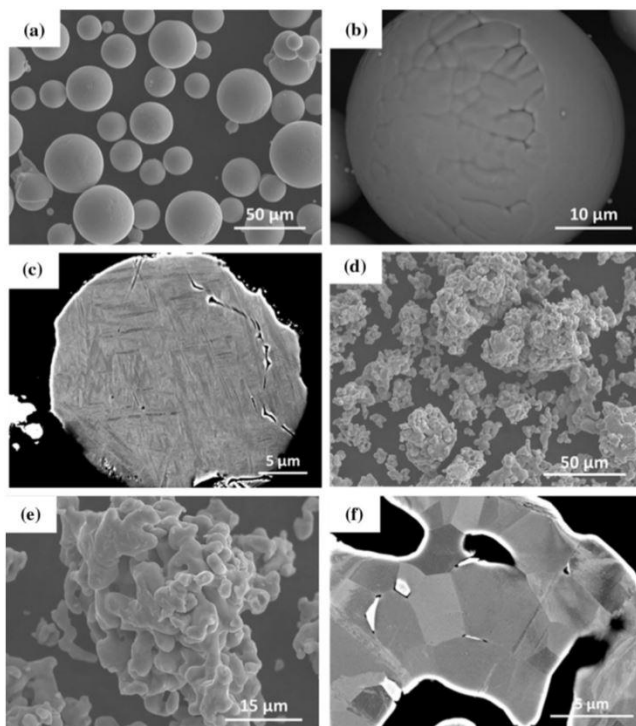
Účinnosť depozície a rýchlosť častíc

Účinnosť depozície s použitím NP je oveľa vyššia než s použitím SP vďaka veľkej dopadovej rýchlosti častíc pri rovnakých podmienkach nástreku.

NP teda dosahujú vyššie dopadové rýchlosti. Je to zapríčinené vyššou pôsobiacou ťahovou silou (drag force). Tento koeficient sa vypočíta nasledujúco:

$$D = \frac{1}{2} \rho V_{rel}^2 A_p C_D \quad (N) \quad (5)$$

D reprezentuje pôsobiacu silu ťahu na časticu, ρ je hustota nosného plynu, V_{rel} je relatívna rýchlosť medzi časticou a prúdom plynu, A_p je priemet povrchu častice v smere prúdenia a C_D je koeficient ťahu. Práve koeficient C_D je vyšší pre NP ako pre SP, pretože závisí na morfológii častice (zmena tlakov prúdiaceho kontinua okolo častice) [13] [15].

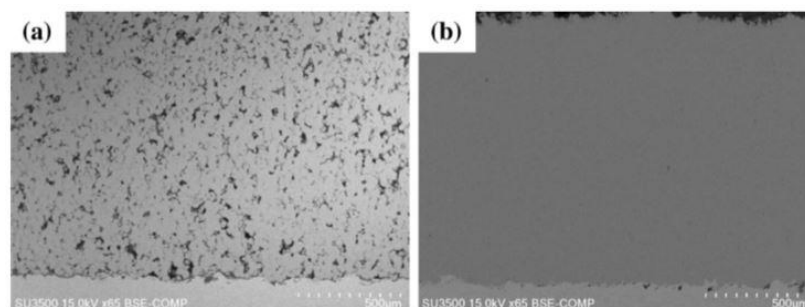


Obr. 1.17 Povrchová morfológia (a)SP, (b) SP pri väčšom zväčšení, (d) NP, (e)NP pri väčšom zväčšení a ECCI pre prierez (c) SP, (f) NP [13].

Pórovitosť

Pórovitosť Ti-6Al-4V depozitu vytvoreného nástrekom nepravidelného prášku vykazuje menšie hodnoty v porovnaní s depozitom sférického prášku. Sférický prášok má počas dopadu obmedzenú schopnosť deformácie, čo znemožňuje znížiť % pórovitosti (obr.1.18 a) [13] [15].

Nepravidelné častice pri dopade menia svoju morfológiu. A hoci vykazujú známky pórovitosti, finálny depozit je hustý, s minimálnym množstvom pórov (obr. 1.18 b) [13].



Obr. 1.18 Zobrazenie pórovitosti na priereze (a)SP, (b) NP [13].

Mikroštruktúra povlaku

Depozit vytvorený SP má rovnakú štruktúru ako samotná sférická častica. Obsahuje martenzitické latky. V okolí hraníc častíc boli pozorované oblasti s nanozrnami. Tieto oblasti podstúpili počas dopadu častice rekryštalizáciu. Rekryštalizácia je výsledok vysokého stupňa deformácie a zvýšenia lokalizovanej teploty pri supersonickej rýchlosti dopadu [13] [14].

Rekryštalizácia sa vyskytuje aj pri dopade nepravidelných častíc Ti-6Al-4V prášku na hraniciach. Pôvodná mikroštruktúra častice je ťažko viditeľná [13] [15].

Tvrdosť

Tvrdosť komerčne vyrábaného materiálu Ti-6Al-4V je menšia ako tvrdosť toho istého materiálu vyrábaného metódou cold spray vďaka deformačnému spevneniu, ktorému materiál podstupuje pri nástreku [13] [14].

Skutočná tvrdosť deponovaného sférického prášku je vyššia než tvrdosť depozitu s nepravidelným práškom. Tento fakt je prisudzovaný pôvodnej mikroštruktúre prášku. Sférický prášok je tvorený tvrdými martenzitickými latkami, ktoré prispievajú k vyššej celkovej tvrdosti depozitu. Avšak mikroindentácia preukázala vyššiu tvrdosť u depozitu nepravidelných častíc. Mikroindentácia bola meraná podľa Vickersa, uskutočnená pri zaťažení od 25 – 500 g. Bolo zistené, že hĺbky vtlačenia boli približne medzi 30 až 75 µm, kedy tvrdosť mala konštantnú hodnotu. Pri tak veľkej indentačnej veľkosti boli zahrnuté do mikrotvrdości okrem mikroštruktúry materiálu do úvahy aj defekty a póry [13] [14].

V priemyselnej praxi sa z hľadiska ekonomických úspor deponujú Ti-6Al-4V prášky s nepravidelnou pórovitou morfológiou. Proces výroby prášku Armstrongovou technológiou je oveľa lacnejší ako iné technológie. Výroba sférického prášku stojí 110 USD/kg, kým Armstrongov prášok stojí len 11–24 USD/kg. Ako hnací plyn sa používa N₂ a žiadne tepelné spracovanie sa neuskutočňuje. Pri týchto podmienkach je dosiahnuteľná pórovitosť <1% [13] [16].

1.6 Pokročilé povlakovanie metódou cold spray

Súčasný vývoj sa ubera smerom k určení vhodných parametrov kompozitných povlakov (prášok je vo forme kompozitu) a použitiu prášku z nanočastíc. Táto kapitola pojednáva o kompozitných nástrekoch a nanotechnologických depozitoch.

1.6.1 Kompozitné povlaky

Kompozitné nástreky majú mnoho výhod oproti konvenčným nástrekom. Sú to multifunkčné viacvrstvové povlaky. Medzi ich prednosti môže patriť vysoká teplotná vodivosť, zvýšená creepova odolnosť, odolnosť voči opotrebeniu, zvýšenie medze únavy, korózna odolnosť pri vysokých teplotách a iné. Majú dobré mechanické, chemické, elektrické, fotokatalytické, optické a magnetické vlastnosti. Vďaka tomu našli využitie v letectve, pri výrobe či oprave turbínových motorov alebo pre povlakovanie spaľovacích komôr dieselových motorov [1].

Základné podmienky depozície pre tieto povlaky sa neodlišujú od prášku pozostávajúceho z 1 druhu častíc. Parametre pre hnací plyn ostávajú rovnaké, taktiež ako použitie rovnakej trysky–Lavalovej dýzy. Základnou odlišnosťou je kompozícia prášku.

Deponovaný prášok je mix z viacerých materiálov. Príkladom je kombinácia častíc z keramiky a kovu. Keramické častice sú zväčša krehké a tvrdé. Vďaka tvrdosti sú vhodné pre aktiváciu povrchu substrátu. Častice odolávajú opotrebeniu a zabraňujú upchávaniu hrdla trysky. Kovové sú mäkké a tvárne. Tvárnosť umožňuje vznik väzby medzi krehkými a tvárnymi časticami. Taktiež zabraňujú vzniku trhlín u krehkých keramických častíc pri dopade.

Pretože keramické a kovové častice majú iné materiálové vlastnosti, platí, že procesné parametre pre ich povlakovanie sú odlišné. Súčasný trend depozície je navrhnutý tak, aby kovové častice vstupovali do supersonickej časti trysky. Dôvodom je, že tieto častice sa ľahšie nanášajú. Takže ich dopadová rýchlosť nemusí byť tak vysoká ako v prípade tvrdých keramických častíc. V prípade, že technológia vyžaduje vyššiu teplotu deponovaných kovových častíc, kovový prášok môže vstupovať do trysky v subsonickej časti. Injektáž keramických častíc v supersonickej časti predchádza porušeniu eróziou v hrdle trysky. Obecne platí, že prášky odlišných materiálov (čiže odlišných materiálových vlastností) majú rôzne parametre nástreku (požadovaná depozičná teplota, dopadová rýchlosť). Preto je ich injektáž do trysky v rôznych miestach supersonickej a subsonickej časti [2] [6].

Existujú 3 odlišné spôsoby, ako môžu byť kompozitné povlaky nanášané:

- a) Práškové zmesi
- b) depozíciou prášku získaného drtením alebo spájaním častíc do aglomerátov
- c) depozíciou prášku pozostávajúceho z potiahnutých častíc [6].

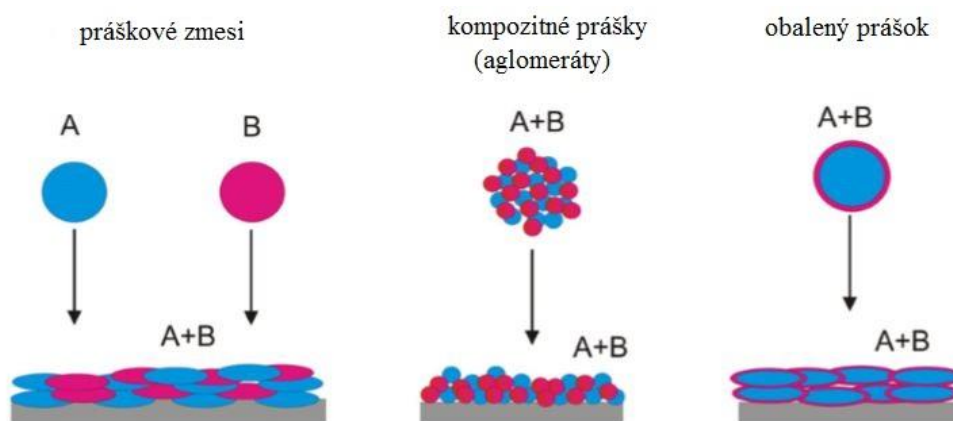
Všetky 3 spôsoby sú znázornené na obr. 1.19 [6].

Kompozitné povlaky získané 1. prístupom majú špecifickú štruktúru. Vynikajú odolnosťou voči opotrebeniu, dobrou opracovateľnosťou a slušnou tepelnou vodivosťou. Využitie si tento druh prášku našiel v automobilovom priemysle, pretože náklady na zmes komerčne dostupných práškov sú nízke. Výhodou je jednoduché regulovanie množstva jednotlivých práškov vo výslednom kompozitnom povlaku. Patrí tu Cu-Al₂O₃, Zn-Al₂O₃, Ni-Al₂O₃ [6].

Druhý prístup povlakovania zabezpečuje vznik depozitu s vysokým stupňom homogenity distribúcie komponentov na mikroškále, hoci sa deformačné správanie

kompozitných častíc líši od mono-materiálových práškov a teória kritickej dopadovej rýchlosti vyvinutá pre jedno-materiálový prášok nemôže byť aplikovateľná. Preto určenie procesných parametrov pre úspešnú depozíciu zostáva neľahkou úlohou [6].

Sľubnou aplikáciou zostáva 3. prístup. Ide o inovatívnu metódu, ktorá umožňuje úspešnú depozíciu relatívne tvrdého povlaku s vysokým obsahom keramických častíc. Deponovaná častica sa skladá z jadra a obalu. Úlohou tenkého obalu je vytvoriť materiálovú väzbu so substrátom alebo deponovanými časticami. Z toho plynie, že obal pozostáva z mäkkého kovu, ktorý podstupuje plastickú deformáciu počas dopadu s nasledujúcim mechanizmom strihovej nestability. Jadro je tvorené tvrdou, krehkou časticou (keramikou). Pred rozlomením počas dopadu ho chráni obal [6].



Obr. 1.19 Odlišné prístupy kompozitných povlakov [6].

Aktuálny výskum sa zameriava na takzvané HA (vysokoentropické zliatiny) kompozitné povlaky pre medicínske účely. Konkrétne sa má jednať o chirurgické implantáty do kostí. Vyznačujú sa biokompatibilitou a bioaktivitou [1].

1.6.2 Nanotechnologické depozity

Podľa technológie výroby sa rozdeľujú na 3 skupiny:

- nanokryštalické médium získané z nanokryštalických práškov
- depozity vyrobené z nanorozmerných zložiek ako sú nanočastice, karbónové nanovlákná
- nanoarchitektonické depozity vyrobené z nanopórovitých práškov [2].

Obecne sa tieto prášky vyrábajú technológiou guľčkového mletia. Počas depozície platia pre nanočastice podobné podmienky ako pre „obyčajné“ častice. Používaný pracovný plyn má veľmi malý tlak (od 0,1–20 kPa) a nepoužíva sa jeho predohrev. K depozícii dochádza vo vákuu pri malých posuvných rýchlostiach (iba pár mm/s). Nanodepozity majú hrúbku len niekoľko mikrometrov, majú vysokú mikrotvrdosť a minimálnu pórovitosť [1] [2].

Z dostupných zdrojov je známe, že nanomateriál je vhodné miešať s kovovým práškom pri procese výroby. Napríklad karbónové nanovlákná alebo nanodiamand sa miešajú s kovovým práškom počas guľčkového mletia. Operácia drtenia prebieha niekoľko hodín. Výsledným produktom môžu byť aglomeráty, ktoré sú využiteľné aj pri bežnej metóde cold spray. Deponované karbónové nanovlákná spolu s kovovou maticou

majú nízku tepelnú rozťažnosť a našli uplatnenie v komponentoch elektronických zariadení [1].

Nanopórovitý TiO_2 sa bežne používa pri fotovoltaiických a fotokatalytických aplikáciách. Vzniká tak, že sa nanoprášok TiO_2 zmieša s odstrániteľným polyetylén-glykolom (PEG). Metódou rotačného vyparovania sa tvorí kompozitný prášok TiO_2 –PEG. Produkt sa rozomelie a rozbité častice sa deponujú na substrát. PEG sa odstráni zo štruktúry následným žihaním. Vytvorené nanopóry zlepšujú fotokatalytickú aktivitu [2].

1.6.3 Hybridné povlaky

Ide o novú sféru využitia metódy cold spray a inovatívny druh depozície častica/substrát. Boli použité rôzne kombinácie materiálov ako napríklad oxid/keramika, oxid/polymér, kov/keramika, kov/polymér, cermet/kov a iné. Experimenty prevedené pre tieto kombinácie poskytujú povzbudivé výsledky [1].

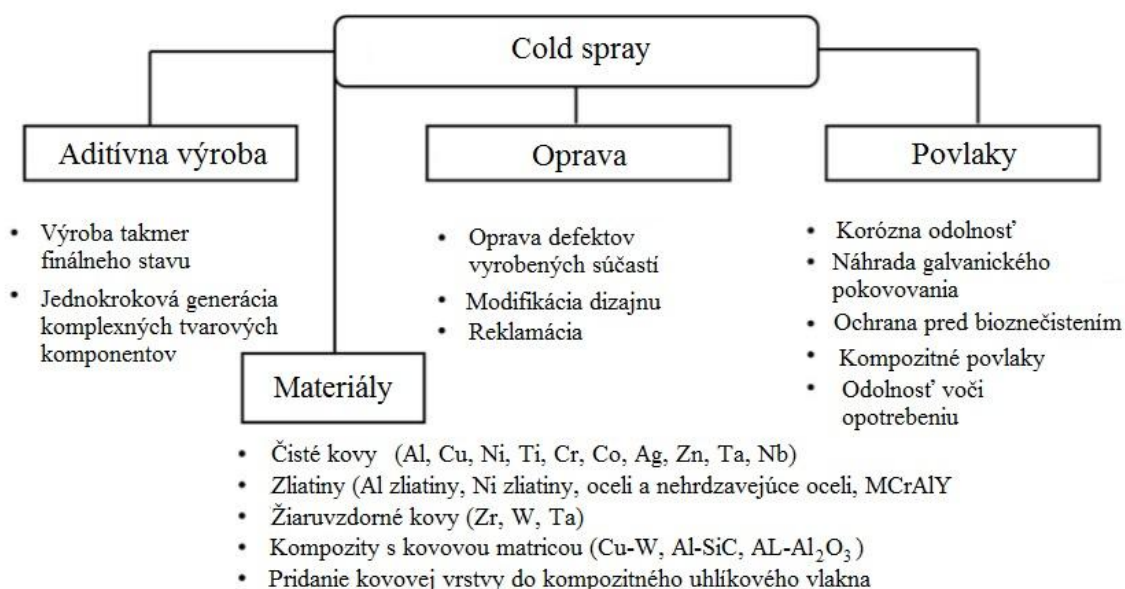
Príkladom hybridného povlaku je nano- TiO_2 deponovaný na keramické sklo. Bolo objasnené, že deponovaný oxid zlepšuje reakciu fotokatalýzy v solárnych článkoch. Limitáciou pre túto aplikáciu ostáva problém s depozíciou nanočastíc. Pri dopade sa vytvárajú trhliny na povrchu skla. Preto sa sklo ako substrát vymenilo za polymér. Tieto výskumy sú v súčasnosti v štádiu skúmania.

Okrem iného boli vytvorené aj kovové depozity na polymérne substráty. V medicíne má sľubné využitie deponovaný Ti na organický termoplastický polymér PEEK (Polyetheréterketón). PEEK sa používa ako materiál pre výrobu chirurgických implantátov. Titánový nástrek sa používa pre zlepšenie biokompatibility [1].

Súčasný trend je experimentovanie s kombináciou materiálov cermet/kov (WC–Co/ocel'), pretože vykazujú dobré tribologické, elektrochemické vlastnosti a odolnosť voči korózii.

1.7 Aplikácie metódy cold spray

Cold spray je perspektívna metóda, ktorá má širokú škálu využitia. Využíva sa na povlakovanie, povlakovanie proti znečisteniu súčiastok, pre spájanie rôznych materiálov a iné. Tento technologický postup našiel uplatnenie aj ako nový druh aditívnej výroby. Obr. 1.20 znázorňuje možné aplikácie metódy cold spray [5].



Obr. 1.20 Vhodné aplikácie metódy cold spray [5].

1.7.1 Aditívna výroba

Aditívnou výrobou vzniká produkt nanášaním vrstiev materiálu na predchádzajúce vrstvy. 3D objekt vzniká opakovanou depozíciou povlaku. Táto technológia umožňuje výrobu funkčnej súčiastky v jednom kroku vychádzajúc z CAD súborov. Časová náročnosť výroby a ani cena nie sú závislé na zložitosti výsledného produktu.

Aditívna výroba metódou cold spray znižuje náklady na výrobu – eliminuje produkčné kroky, zvyšuje produktivitu a radí sa medzi „zelenú“ výrobu. To znamená, že finálna súčiastka vzniká priamo z prášku bez ďalšej potreby masívneho obrábania, čím sa šetrí materiál. Ďalej zabráňuje tvorby tepelne ovplyvnenej zóny (HAZ), zabezpečuje malé množstvo pórovitosti a výskytu oxidov.

Myšlienka, že cold spray môže byť použitý ako proces aditívnej výroby alebo na opravu súčiastok, vznikla vďaka skutočnosti, že ide o depozíciu hrubej vrstvy povlaku. Presnosť vyrobenej súčiastky určuje tryska ovládaná robotickou rukou.

Cold spray je technológia, ktorá sa vďaka americkému vojenskému štandardu MIL-STD-3021 stala používanou technológiou pri výrobe vojenských komponentov. Štandard opisuje cold spray ako operačnú procedúru a testovaciu metódu. Civilné štandardy z Americkej spoločnosti pre testovanie a materiály (ASTM), Medzinárodná organizácia pre štandardizáciu (ISO), Národná asociácia korózných inžinierov (NACE), Spoločnosť pre ochranné povlaky (SSPC) a Spoločnosť termálnych nástrekov taktiež regulujú vhodné použitie tejto metódy v rozmanitých oboroch [5].

Cold spray sa používa napríklad na výrobu titánových bezšvíkových trubiek. Trubky majú širokú škálu použitia. Najpočetnejšie množstvo vyrobených kusov sa aplikuje do zariadení premieňajúcich slanú morskú vodu na pitnú vodu – odsoľovacie zariadenia. Ďalšie využitie majú titánové trubky v chemickom a petrochemickom priemysle, automobilovom priemysle, výmenníkov tepla a vysoko koróznom prostredí. ASTM štandard B861 vyžaduje 380–550 MPa pevnosť a 18 % predĺženie pre trubky vyrobené z titánu 3. triedy [17].

Aditívna výroba umožňuje nielen vyrábať nové súčasti ale aj pridávať nové funkčné časti do starých dielov ako je očividné z obr. 1.21 [5].



Obr. 1.21 Pridanie funkčnej časti do súčasti vyrobenou aditívnou technológiou cold spray [5].

1.7.2 Oprava dielov

Desiatky rokov sa výrobcovia a používatelia snažili nájsť riešenie ako opraviť skorodované a pokazené súčiastky. V roku 2007 bolo odhadované, že náklady na opravu súčastí v dôsledku korodovania vo vojenskej sfére sa vyšplhali až na 20 miliárd dolárov ročne. Výmena dielov je drahá a dodacia lehota zdĺhavá. Možnosť opráv pokazených dielov metódou cold spray je jeden z najväčších úspechov výskumníkov. Pri obnovení súčiastky je kovový prášok nanášať na miesto porušenia. Výhodou je, že nanášaný materiál sa nemusí zhodovať s materiálom súčiastky. Výber materiálu pre deponovanie je závislý na požiadavkách použitia danej súčasti. Použitie iného druhu materiálu je vhodné pre zvýšenie odolnosti voči opotrebeniu alebo pre zvýšenie koróznej odolnosti [18].

Pre obnovenie funkčnosti súčastí existujú aj iné metódy. Tie ale môžu pri oprave vnášať do súčasti tepelné napätie, ktoré vedie k predčasnému zlyhaniu funkčnosti. Cold spray sa osvedčil ako riešenie pre opravu povrchových porúch zložitých tvarov.

Medzi výhody opráv patrí úspora financií, zníženie potrebného času na opravu a zvýšenie produkcie opravených dielov.

Tento proces sa využíva v automobilovom priemysle, priemyslovom trhu. Ideálne využitie našiel v kozmonautike, medicíne a letectve. Najpoužívanějšími materiálmi pri opravách leteckých komponentov sú horčík, titán a jeho zliatiny.

V leteckom priemysle sa najčastejšie opravujú metódou cold spray bloky a rotory motorov, vrtule helikoptér, podvozky, piesty, ventily, vačkové hriadele a prevodovky.

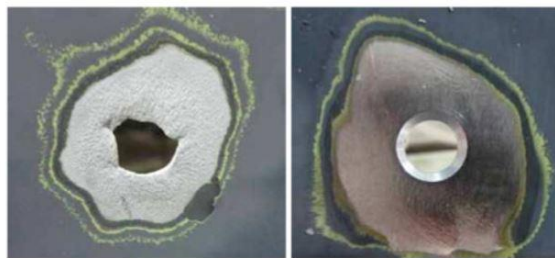
Obr. 1.22 znázorňuje proces opravy podvozku lietadla prenosným zariadením cold spray [4].



Obr. 1.22 Oprava skorodovaného podvozku prenosným zariadením cold spray [4].

Titánové nástreky sa používajú americkou armádou na opravy helikoptér Seahawk. Opravy korózie poskytujú úspory financií o 35 % -50 %. Opravy sa vykonávajú v súlade so štandardom MIL-STD-3021 [1].

Opravujú sa napríklad aj otvory pre upevnenie jednotlivých plechových súčastí. Obr. 1.23 znázorňuje obnovenie funkčnosti diery pre nit bombardéru B-1 [1].



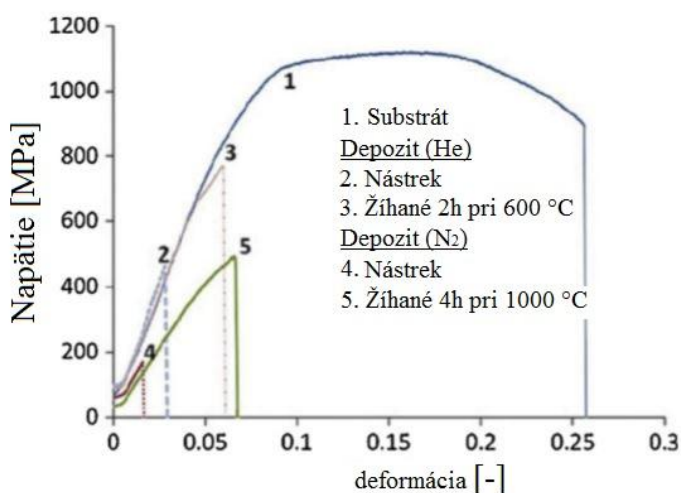
Obr. 1.23 Obnova diery plechového dielu pre nit bombardéru B-1 [1].

1.8 Ti a Ti-6Al-4V zliatina

Titán a zliatiny titánu sú rozsiahlo používané v leteckom, chemickom a biologickom priemysle vďaka ich výhodám ako sú nízka hustota, vysoký pomer pevnosť/hmotnosť a skvelá korózna odolnosť.

Vedci neustále skúmajú mechanické a mikroštruktúrne vlastnosti deponovaných Ti a Ti-6Al-4V povlakov. Kvôli negatívnej vlastnosti titánových zliatin reagovať s okolitým vzduchom, je náročné dosiahnuť hustý Ti alebo Ti-6Al-4V povlak. Pre čistý titán je možné dosiahnuť nižšie množstvo pórovitosti zvýšením teploty hnacieho plynu (stlačeného vzduchu alebo dusíku) alebo použitím hélia. Pre prášok Ti-6Al-4V je optimálne použiť hélium ako hnací plyn. Výsledný depozit je málo pórovitý.

Obr. 1.24 reprezentuje ťahové skúšky depozitu Ti-6Al-4V pre rôzne hnacie plyny pred a po tepelnom spracovaní. Z obr. je zrejmé, že tepelným spracovaním sa zvýši ťažnosť a pevnosť v ťahu, pričom dosahuje hodnoty 765 MPa. Tvárnosť po tepelnom spracovaní je stále nižšia ako tvárnosť komerčne vyrobeného Ti-6Al-4V materiálu [4].



Obr. 1.24 Ťahová skúška (1) Ti-6Al-4V substrátu, depozitu Ti-6Al-4V s použitím He bez (2) a so žiháním (3) a depozitu Ti-6Al-4V s použitím N₂ bez (4) a so žiháním (5) [4].

Vedci vynašli spôsob ako dosiahnuť hustý depozit s použitím lacného hnacieho plynu – dusíku. Pórovitosť je možné znížiť zmiešaním Ti-6Al-4V prášku s veľkými keramickými alebo tvrdými časticami. Počas depozície sa keramické častice odrazia od deponovanej povrchovej vrstvy tak, že ju utlačia a utesnia oblasti pórov. Touto technikou bolo dosiahnuté zníženie pórovitosti z 15,3 % na 0,7 % [4].

1.9 Tepelné spracovanie Ti-6Al-4V a jeho vplyv na mikroštruktúru

Tepelné spracovanie deponovaného povlaku Ti-6Al-4V výrazne mení mikroštruktúru a jej vlastnosti. Táto kapitola pojednáva o vplyvu tepelného spracovania na mikroštruktúru, tvrdosť tepelne spracovaného povlaku a na mieru opotrebenia povrchu deponovanej vrstvy. Pri výrobe titánovej vrstvy bola použitá teplota procesného plynu hélia 950 °C, tlak 2,5 MPa, rýchlosť posuvu trysky 100–400 mm/s a vzdialenosť trysky od substrátu 25 mm. Vrstva bola tepelne spracovaná v peci na vzduchu pri 400 °C, 600 °C, 800 °C a 1000 °C po dobu 6 hodín. Po tom bola pec vypnutá a vzorky boli ochladené na pokojovú teplotu (22–24 °C) [19].

1.9.1 Mikroštruktúra

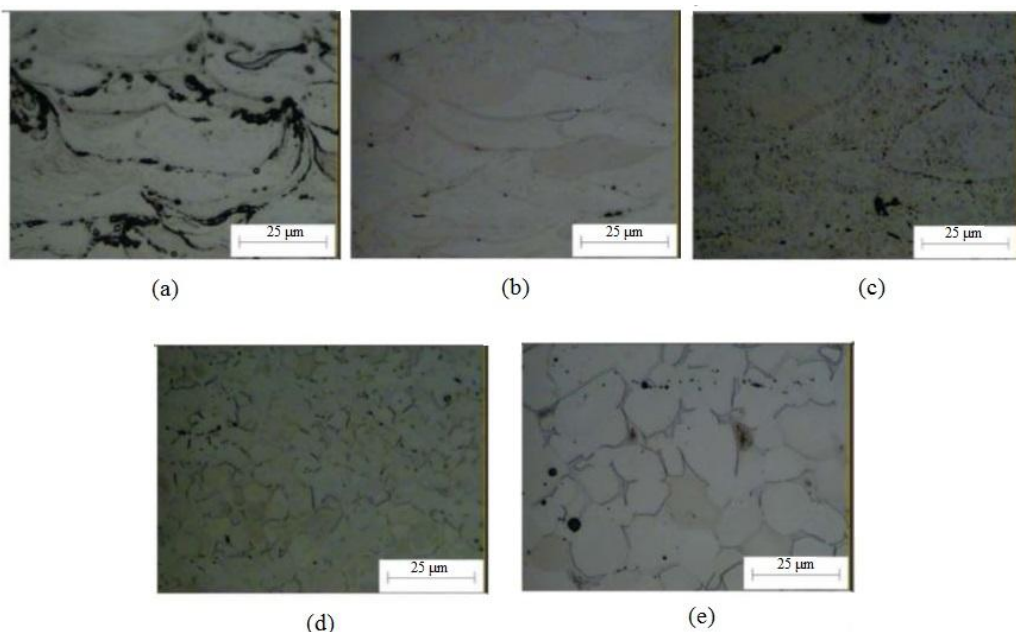
Obr. 1.25 a) znázorňuje prierez mikroštruktúry deponovaného Ti-6Al-4V. Častice sú sploštené v dôsledku rozsiahlej plastickej deformácie. Na obr. 1.25 a) je viditeľné rozhranie deponovaných častíc [19].

Obr. 1.25 b) reprezentuje tepelné spracovanie deponovanej vrstvy pri 400 °C. Z obr. je znateľné, že mikroštruktúra sa nemení, ale rozhranie je slabo viditeľné. To má za následok určitý stupeň difúzie medzi časticami [19].

Tepelných spracovaním pri 600 °C (obr. 1.25 c) sa rozhranie pomaly vytráca, čo má za následok taktiež medzičasticová difúzia, ktorá odstraňuje deformačné spevnenie a plastickej deformácii dosiahnutú metódou cold spray. Častice strácajú svoj pôvodný stupeň deformácie a dochádza k začiatku rekryštalizácie pri 600 °C [19].

Pri tepelnom spracovaní na 800 °C (obr. 1.25 d) pôvodné zrná vymizli a sú viditeľné nové, jemnejšie zrná. Je to výsledok rekryštalizácie. Spracovaním depozitu pri tejto teplote kompletne odstraňuje plastickej deformácii častíc a ich spevnenie [19].

Zvýšenie teploty na 1000 °C (obr. 1.25 e) spôsobí hrubnutie nových zŕn. Indikované sú aj malé póry. Príčinou výskytu pórov je vysoký stupeň difúzie pri 1000 °C. Malé nedetekovateľné mikropóry difundujú a navzájom sa spájajú. Výsledkom je viditeľný pór [19].



Obr. 1.25 Znáozornenie prierezu deponovanej (a) Ti-6Al-4V a tepelne spracovanej vrstvy pri (b) 400 °C, (c) 600 °C, (d) 800 °C, (e) 1000 °C [19].

Najvyššiu pórovitosť vykazuje tepelne spracovaná vzorka pri 1000 °C. Pôvodný nespracovaný materiál má nižšiu pórovitosť. Ešte nižšia bola zaznamenaná pri tepelnom spracovaní na 400 °C, 600 °C a 800 °C. Experimentmi bolo zistené, že pórovitosť sa u vzoriek spracovaných do 800 °C znižuje a od 800 °C zvyšuje (výskyt mikropórov) [19].

1.9.2 Tvrdosť

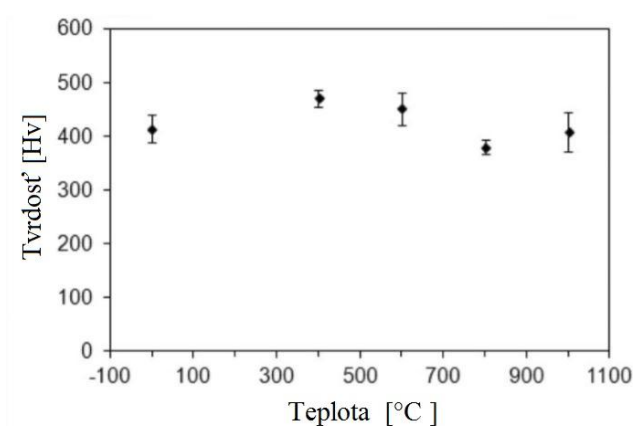
Tvrdosť bola meraná pri zaťažení 200 g použitím Vickersovho mikroindentoru. Bolo prevedených 6 vpichov na každej vzorke. Výsledky sú znázornené na obr. 1.26 [18].

Tvrdosť tepelne spracovanej vzorky pri 400 °C je 470,1 HV, čo je viac ako pre vzorku bez tepelného spracovania (413,6 HV). Príčinou je pokles pórovitosti a zachovanie si pôvodnej mikroštruktúry po tepelnom spracovaní [19].

Vzorka s tepelnou úpravou pri 600 °C má tvrdosť 451,1 HV. Dôvodom poklesu oproti predchádzajúcej vzorke je postupné odstránenie pôvodnej rozsiahlej deformácie, ktorá zvyšuje tvrdosť. Predchádzajúca vzorka má vyššiu tvrdosť ako vzorka bez tepelnej úpravy vďaka nižšej pórovitosti [19].

Tepelným spracovaním pri 800 °C sa tvrdosť zníži na 379,6 HV. Pôvodný stupeň deformácie úplne vymizol a došlo k zmäkčeniu materiálu - rekryštalizácii. Hoci je stupeň pórovitosti najnižší, tvrdosť je najnižšia [19].

Tvrdosť materiálu tepelnou úpravou na 1000 °C je porovnateľná s tvrdosťou bez tepelného spracovania (407,9 HV) a je vyššia ako u predchádzajúcej vzorky. Príčinou nárastu je pravdepodobne transformácia β fázy na α' , spôsobenou rýchlym ochladením z 1000 °C na pokojovú teplotu [19].



Obr. 1.26 Povrchová tvrdosť vzoriek v závislosti na tepelnom spracovaní [19].

1.9.3 Odolnosť proti opotrebeniu

Meranie prebiehalo za použitia kovovej guľôčky 100Cr6 s priemerom 6 mm. Rýchlosť posuvu bola 3 cm/s pri záťaži 1 N [19].

Odolnosť voči opotrebeniu je najvyššia pre prípad vzorky tepelne upravenej pri 400 °C a najnižšia je pri 800 °C. Súvisí to s koeficientom trenia. Ten je najnižší pre 400 °C a najvyšší pre 800 °C [19].

Odolnosť voči opotrebeniu je závislá na tvrdosti povrchu skúmanej vzorky. Pričom platí, že čím je tvrdosť povrchu vyššia, tým je koeficient trenia povrchu nižší. Tým pádom je odolnosť proti opotrebovaniu nižšia.

2 Experimentálna časť

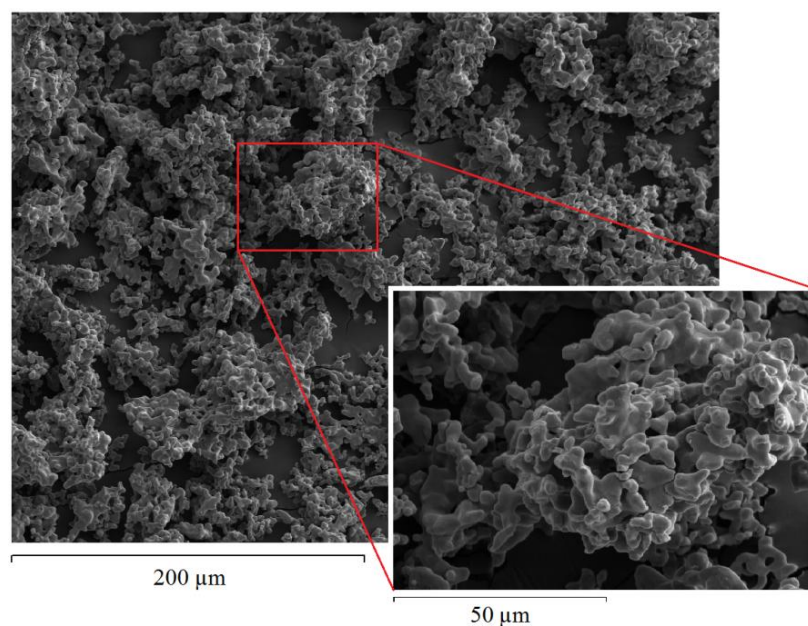
2.1 Experimentálny materiál

Experimentálny materiál bol vyrobený technológiou cold spray od spoločnosti Impact Innovations. Depozit Ti-6Al-4V bol nanesený na hliníkový substrát. Všetky vzorky boli striekané pištoľou typu 5/11. Tryska bola vyrobená z materiálu SiC. Ako procesný plyn bol použitý N_2 s tlakom 50 bar. Rýchlosť pohybu trysky bola 500 mm/s s krokom posuvu 1 mm a vzdialenosť trysky od substrátu bola 30 mm. Tabuľka 2 znázorňuje zvyšné parametre striekania, ktoré boli rozdielne pre jednotlivé vzorky.

Tabuľka 2 Dodané vzorky a ich rozdielne parametre striekania.

Označenie materiálu	1.8.1	1.10.1	1.12.1	1.14.1	1.15.1
Teplota plynu (°C)	900	1100	1100	1100	1100
Počet vrstiev	12	12	24	24	48

Použitý prášok vyrobený armstrongovým procesom (viď kap. 1.5.9) od nemeckej firmy Cristal Metals s označením Ti6-4 Cristal je znázornený na obr. 2.1. Mikroštruktúra je tvorená rovnoosou α fázou a β fázou vylúčenou na povrchu častíc prášku. Fázu α stabilizuje Al a fázu β stabilizuje V [20].



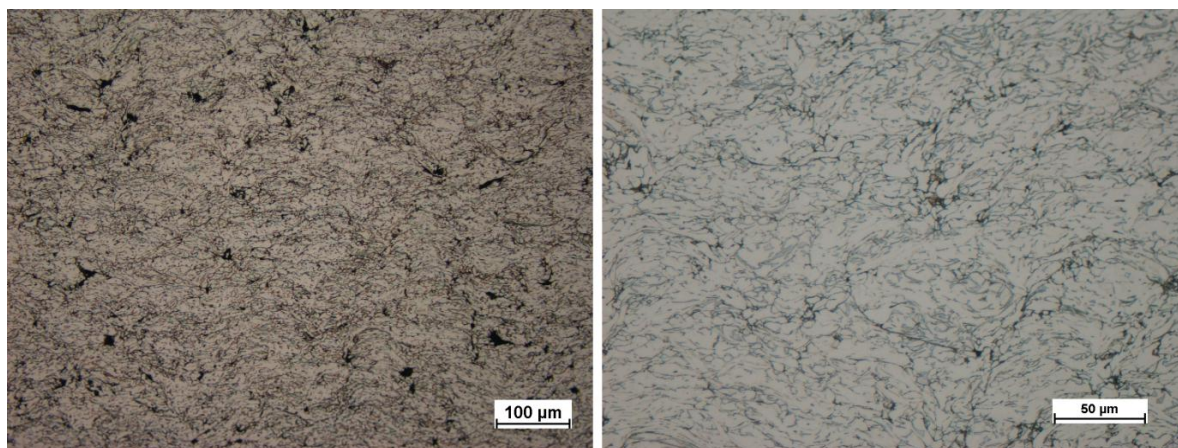
Obr. 2.1 Štruktúra prášku Ti6-4 Cristal.

Vzorka materiálu 1.15.1 je na obr. 2.2. Povlak Ti-6Al-4V (tmavej farby) mal hrúbku viac ako 7 mm a bol nastriekaný na hliníkovej doske (svetlej farby) o rozmeroch 10x6 cm. Z tejto veľkej vzorky boli narezané 3 malé vzorky vid' obr. 2.2 dole, z ktorých bol urobený metalografický výbrus a bola pozorovaná mikroštruktúra. Ďalej boli z Ti-6Al-4V narezané ťahové vzorky a zo zvyšného materiálu boli prevedené rôzne druhy tepelného spracovania.



Obr. 2.2 Dodaný materiál a rez bokorysu rozdelený na 3 vzorky.

Mikroštruktúra dodaného stavu materiálu 1.15.1 je na obr. 2.3 v stave po leptaní. Mikroštruktúry ostatných vzoriek sa odlišujú len v množstve pórovitosti.



Obr. 2.3 Mikroštruktúra dodaného stavu po naleptaní, vľavo pri zväčšení 200 x, vpravo 500 x.

Dodaná vzorka materiálu 1.14.1 bola bez hliníkového substrátu a taktiež mierne prehnutá. Hrúbka depozitu Ti-6Al-4V bola do 4 mm na ploche 10x6 cm. Táto vzorka bola analyzovaná obdobne ako vzorka 1.15.1 s výnimkou prevádzania tepelného spracovania.

Dodané vzorky materiálov 1.8.1, 1.10.1 a 1.12.1 mali nanesenú vrstvu Ti-6Al-4V hrubú 1 mm na hliníkovej doske o ploche 2x2 cm. V dôsledku malého množstva týchto vzoriek a tenkej nanesej vrstve boli tieto vzorky využité len na určenie ich pórovitosti.

2.1.1 Označenie vzoriek

Dodané druhy materiálov boli označené podľa príslušnej tabuľky 3.

Tabuľka 3 Označenie vzoriek v dodanom stave.

Materiál	Označenie vzoriek
1.8.1	8
1.10.1	10
1.12.1	12
1.14.1	14
1.15.1	15

2.2 Postup hodnotenia vzoriek

Príprava metalografických výbrusov

Výbrusy boli pripravené bežným spôsobom v metalografickom laboratóriu za účelom pozorovania štruktúry. Experimentálny materiál bol narezaný na poloautomatickej pile Struers s použitím rezného kotúča 20S25. Rezy viedli kolmo na trajektóriu pohybujúcej sa trysky počas nanášania prášku. Narezaný materiál sa očistil a opláchol etanolom. Následne sa vzorky zalisovali za tepla (180°C) v poloautomatickom lise Leco PR-4X. Pre lisovanie boli použité zmesi multi-fast Green a Claro Fast. Brúsenie a leštenie bolo uskutočnené na zariadeniach Pedemin a Leco GPX 300. Výbrusy sa brúsili na brusných papieroch so zrnitosťou 120 až 4000. Nasledovalo leštenie na magnetických leštiacich plátnach určených pre leštiace pasty so zrnitosťami 3 a 1 μm . V prípade nedokonalého finálneho povrchu sa ešte aplikovalo leštenie na OPS kotúčovom plátne. Výbrusy boli leptané po dobu 10 s v leptadle Krol I. Pred pozorovaním v elektrónovom mikroskope sa museli vzorky povrchovo nauhličiť.

Využitie svetelného mikroskopu

V tejto diplomovej práci bol použitý optický mikroskop značky Olympus GX51. Jedná sa o invertovaný mikroskop, ktorý je koncipovaný pre režimy pozorovania v svetlom poli, v tmavom poli, v polarizovanom svetle a diferenciálnom interferenčnom kontraste. Usporiadanie šošoviek je také, aby sa dosiahlo vhodného zväčšenia, vysokého kontrastu skúmaných štruktúrnych oblastí, veľkej hĺbky ostrosti a vysokej rozlišovacej schopnosti. Rozlišovacia schopnosť je obmedzená vlnovou povahou svetla (zdroja žiarenia). Pre pozorovanie štruktúry titánovej zliatiny bolo použité pozorovanie v svetlom poli [21].

Využitie elektrónového mikroskopu

Vďaka výhodám vysokého zväčšenia, vysokého rozlíšenia a veľkej hĺbke ostrosti boli skenovacie elektrónové mikroskopy Zeiss Ultra-Plus a Philips XL30 použité pri pozorovaní mikroštruktúry jednotlivých fáz titánovej zliatiny a pri rozbere lomových plôch po vykonaní ťahových skúšok [22]. Chemická analýza bola vykonaná pomocou analyzátora EDAX.

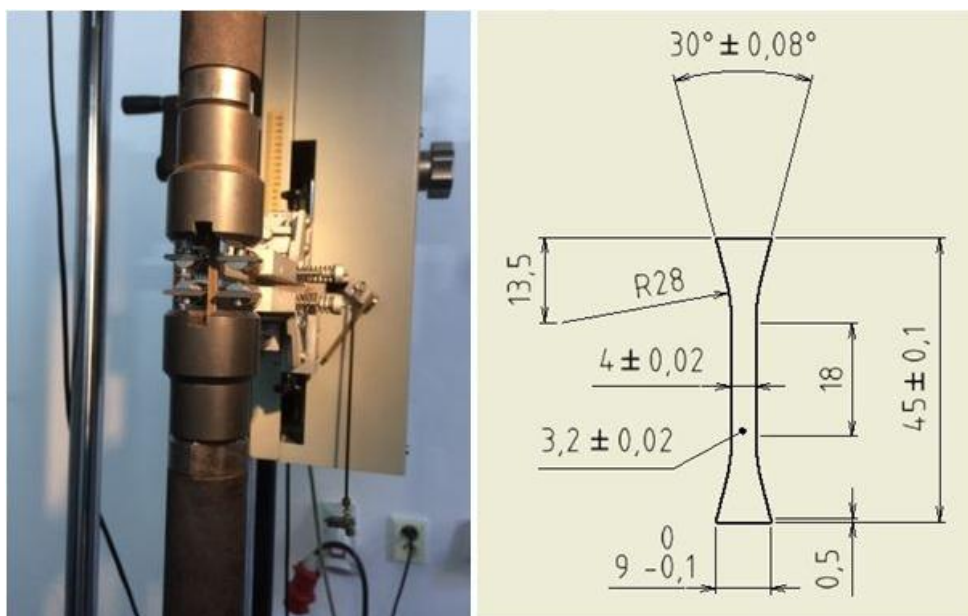
Metóda späťne odrazených elektrónov bola využitá pre získanie fotiek mikroštruktúry, z ktorých sa vyhodnocovala pórovitosť výbrusov. Dôvodom použitia tejto metódy bolo dosiahnutie vysokého kontrastu a rozlíšenia. Zo všetkých druhov výbrusov vzoriek 8 až 15 (vrátane tepelne spracovaných vzoriek) sa poriadilo 6 fotiek z každého výbrusu pri zväčšení 100x. Z týchto snímok sa vyhodnocovala pórovitosť v softvare Image J.

Meranie tvrdosti podľa Vickersa

Tvrdosť bola meraná na stroji LECO LV 700. Vhodne vybrané miesto pre indentáciu bolo zaťažené silu $F=98\text{ N}$ po dobu 10 s podľa normy ČSN EN ISO 6507-1. Vtlačované teleso je diamantový ihlana so štvorcovou podstavou s vrcholovým uhlom 136° . Následne boli zmerané uhlopriečky vtlačenia pomocou optického mikroskopu. Výslednú hodnotu systém prepočítal z potrebných parametrov na hodnotu, ktorá sa udáva spolu s označením HV10 (charakterizuje zaťaženie 10 kilopond) [23].

Ťahové skúšky

Ťahové skúšky boli vykonané na Akademii vied České republiky, v. v. i. v Brně. K vykonaniu skúšok bol použitý elektromechanický skúšobný stroj ZWICK Z50. Obr. 2.4 vľavo znázorňuje vzorku upnutú v stroji a obr. vpravo výkres ťahového skúšobného telesa. Skúška prebiehala s použitím predpätia 50 N a deformácia bola meraná kontaktným snímačom pozdĺžnej deformácie Multisens. Rýchlosť záťaže bola nastavená na 0,5 mm/min.



Obr. 2.4 Vľavo uchytená vzorka v ťhacom stroji ZWICK Z50, vpravo výkres ťahových vzoriek.

Technika budenia kmitov (IET)

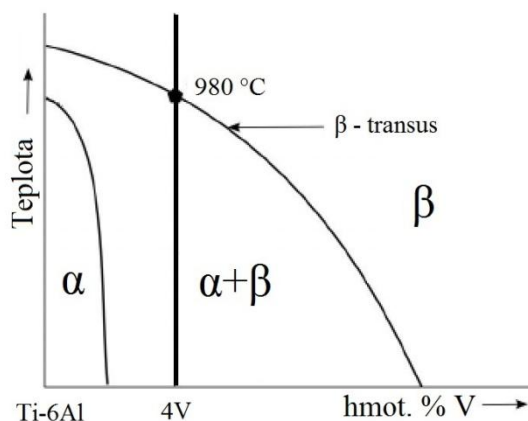
Jedná sa o nedeštruktívnu techniku. Meria rezonančnú frekvenciu za účelom výpočtu Youngovho modulu. Princíp je založený na poklepaní vzorky malým projektilom, pričom sa zaznamená indukovaný vibračný signál pomocou mikrofónu. Tento signál je v časovej oblasti konvertovaný na frekvenčnú oblasť Furiérovou transformáciou. Následne tento priradený signál určí rezonančnú frekvenciu pre výpočet Youngovho modulu. Software, ktorý zabezpečuje túto transformáciu a výpočet, sa nazýva RFDA od firmy IMCE. Rovnica 6 znázorňuje výpočet Youngovho modulu podľa normy ASTM E1876-15 [24].

$$E = 0,9465 * \frac{m * f_f^2 * L^3}{w * t^3} * T \quad (GPa) \quad (6)$$

Pričom E – Youngov modul pružnosti, m – hmotnosť vzorky, f_f – frekvencia ohybu, L – dĺžka vzorky, w – šírka vzorky, t – hrúbka vzorky a T – korekčný faktor.

2.3 Návrh tepelného spracovania

Z dostupnej literatúry [25] bol pozorovaný pseudo fázový diagram titánovej zliatiny Ti-6Al-4V (Obr. 2.5). Zliatina Ti-6Al-4V je znázornená zvislou čiarou. Z obr. 2.5 je očividné, že sa jedná o $\alpha+\beta$ zliatinu. Jej tranzitná β teplota je 980 °C. Nad touto teplotou je štruktúra tvorená β fázou a pod ňou sa v štruktúre začína vylučovať α fáza. Pred návrhom tepelného spracovania bola táto tranzitná teplota braná v úvahu.



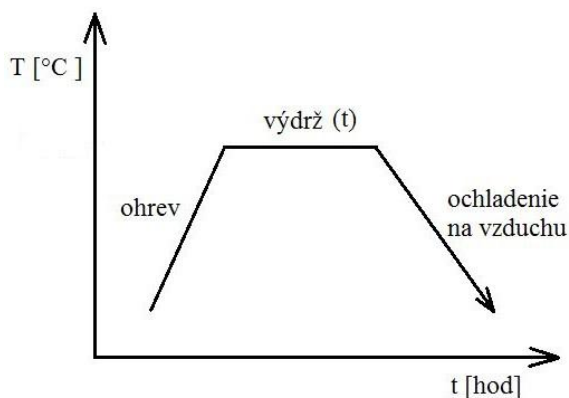
Obr. 2.5 Binárny fázový diagram Ti-6Al-4V [25].

K tepelnému spracovaniu vzoriek bola použitá laboratórna muflová pec MF5 firmy ELSKLO. Otop zabezpečuje drôt KANTHAL A1, ktorý je navinutý na mufli. Regulácia je automatická a zabezpečuje ju regulátor teploty JUMO dTron316 [26].

Boli navrhnuté 2 druhy tepelného spracovania vzoriek materiálu označeného 1.15.1. Žihanie k obnoveniu plasticity a kalenie s následným precipitačným spevnením.

- S ohľadom na binárny fázový diagram (obr. 2.5) boli navrhnuté 4 druhy žihania:
 - Žihanie na teplote $T=600$ °C po dobu $t=3$ hod.
 - Žihanie na teplote $T=800$ °C po dobu $t=3$ hod.
 - Žihanie na teplote $T=900$ °C po dobu $t=3$ hod.
 - Žihanie na teplote $T=1000$ °C po dobu $t=4$ hod.

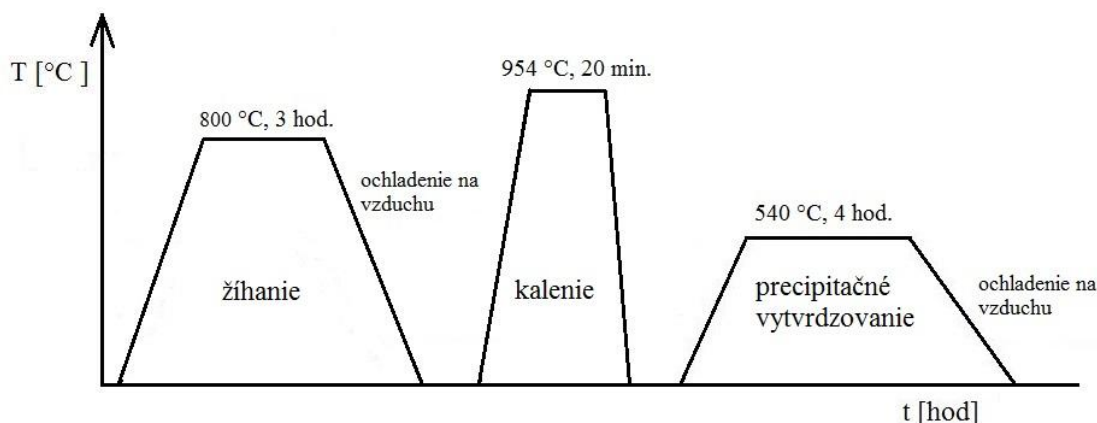
Po výdrži na žihacej teplote boli vzorky 1.15.1 vytiahnuté z pece a vychladnuté na vzduchu pri pokojovej teplote (obr. 2.6).



Obr. 2.6 Vizuálne znázornenie aplikovaného žihania.

- Kalenie s následným precipitačným spevnením (obr. 2.7):

Vzorky 15E boli pred samotným kalením žíhané na teplote 800 °C po dobu 3 hodín, aby sa zo štruktúry odstránili plasticky zdeformované častice a došlo k zotaveniu štruktúry. Po žíhaní boli vzorky vychladené na vzduchu. Následne boli opäť vložené do rozohriatej pece na teplotu $T=954\text{ °C}$ po dobu $t=20\text{ min.}$ Po vytiahnutí sa vzorky okamžite (s čo najmenšou časovou prodlevou) zakalili do vody. Posledným krokom bolo precipitačné vytvrdzovanie. Vzorky sa opäť vložili do rozohriatej pece na teplotu $T=540\text{ °C}$ po dobu 4 hodín a po vytiahnutí boli schladené na vzduchu.



Obr. 2.7 Znázornenie aplikovaného žíhania ($T=800\text{ °C}$, $t=3\text{ hod.}$), zakalenia ($T=954\text{ °C}$, $t=20\text{ min.}$) a precipitačného vytvrdzovania ($T=540\text{ °C}$, $t=4\text{ hod.}$).

Všetky vzorky boli tepelne spracované bez ochrannej atmosféry argónu. Preto sa pred samotným tepelným spracovaním natreli ochranným náterom proti oxidácii značky Condursal Z 1100. Náter je určený primárne na súčasti z ocele spracovávané v peciach bez ochrannej atmosféry v rozmedzí teplôt 600 °C až 1100 °C . Náter bol aplikovaný ponorom vzoriek, pričom po zaschnutí bol tento proces zopakovaný. Okuje, ktoré vznikli po vytiahnutí vzoriek z pece, sa sami odlúpili alebo sa odstránili mosadzným kartáčom.

2.3.1 Označenie tepelne spracovaných vzoriek

Všetky tepelne spracované vzorky materiálu 1.15.1 boli označené podľa príslušnej tabuľky 4.

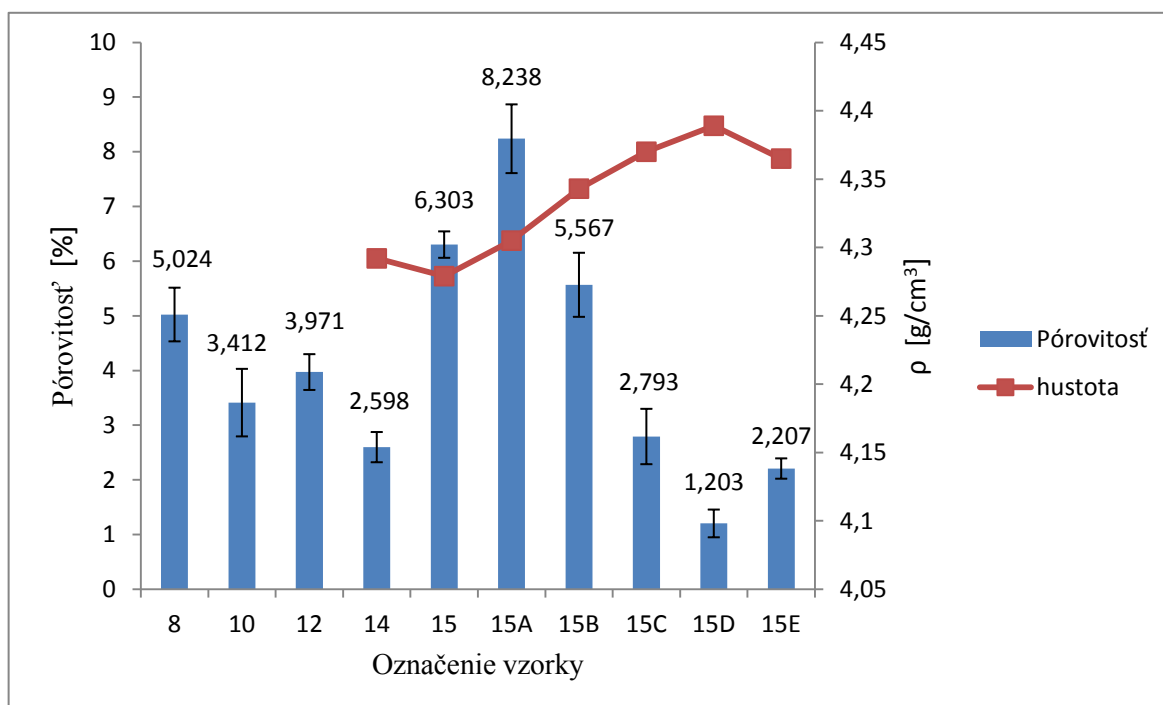
Tabuľka 4 Označenie vzoriek v tepelne spracovanom stave.

Materiál	Označenie vzoriek
1.15.1 bez TZ	15
1.15.1 žíhaný $T=600\text{ °C}$, $t=3\text{ hod.}$	15A
1.15.1 žíhaný $T=800\text{ °C}$, $t=3\text{ hod.}$	15B
1.15.1 žíhaný $T=900\text{ °C}$, $t=3\text{ hod.}$	15C
1.15.1 žíhaný $T=1000\text{ °C}$, $t=4\text{ hod.}$	15D
1.15.1 žíhaný, kalený a precipitačne spevnený	15E

3 Výsledky experimentu

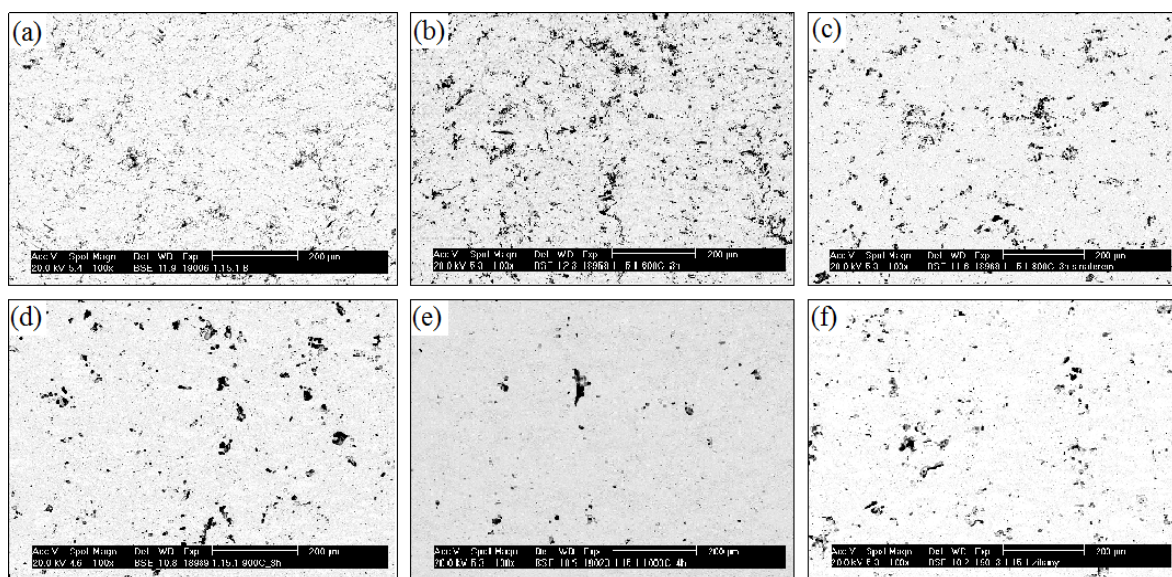
3.1 Pórovitosť

Pórovitosť bola meraná na všetkých vzorkách, pričom analyzované výbrusy boli snímané pri zväčšení 100 x a boli vyhodnotené pomocou programu Image J. Graf 1 znázorňuje výsledné množstvá pórovitosti. Dodané vzorky 8, 10, 12, 14, 15 majú pórovitosti v rozmedzí 2,598 % až 6,303 %. Najvyššiu hodnotu pórovitosti dosahuje tepelne spracovaná vzorka 15A s hodnotou $8,238 \pm 0,59$ %. Pórovitosti ďalších tepelne spracovaných výbrusov 15B a 15C majú klesajúcu tendenciu s hodnotami $5,567 \pm 0,51$ % a $2,793 \pm 0,25$ %. Vzorka 15D sa vyznačuje najnižšou pórovitosťou o veľkosti $1,203 \pm 0,19$ %. Zakalením a precipitačným spevnením sa pórovitosť jemne zvýšila na $2,207 \pm 0,29$ % (vzorka 15E). U vzoriek 14 až 15E bola experimentálne nameraná hustota Archimedovou skúškou, graf 1. Najnižšia hustota $4,279 \text{ g/cm}^3$ bola nameraná pri vzorke 15. Najvyššiu hustotu mala vzorka 15D - $4,389 \text{ g/cm}^3$. Vzorky 14, 15A, 15B, 15C a 15E mali hustoty $4,292 \text{ g/cm}^3$; $4,305 \text{ g/cm}^3$; $4,343 \text{ g/cm}^3$; $4,37 \text{ g/cm}^3$ a $4,365 \text{ g/cm}^3$.



Graf 1 Znáročenie nameranej pórovitosti na všetkých vzorkách a hustoty vybraných vzoriek.

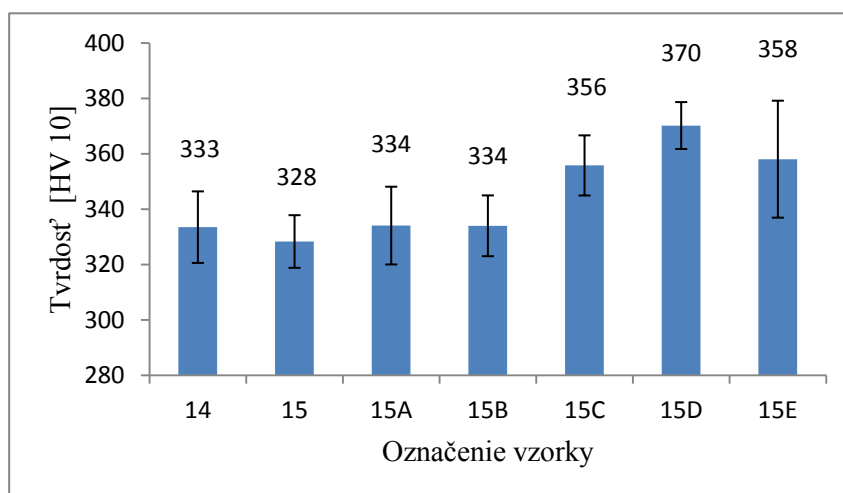
Obr. 2.8 vystihuje vizuálnu zmenu pórovitosti vzorky 15 v závislosti na jej druhu tepelného spracovania. Fotky na obr. 2.8 boli poriadané na elektrónovom mikroskope pri zväčšení 100 x, pričom obr. 2.8 a) reprezentuje vzorku 15 v dodanom stave. Obr. 2.8 b) reprezentuje vzorku 15A (žíhanú pri 600°C), obr. 2.8 c) vzorku 15B (žíhanú pri 800°C), obr. 2.8 d) vzorku 15C (žíhanú pri 900°C), obr. 2.8 e) vzorku 15D (žíhanú pri 1000°C) a na záver obr. 2.8 f) znázorňuje vzorku 15E (žíhanú, kalenú a precipitačne spevnenú). Tmavé škvrny charakterizujú štruktúrne póry



Obr. 2.8 Vizualné znázornenie pórovitosti výbrusov 15 - (a), 15A – (b), 15B – (c), 15C – (d), 15D– (e), 15E – (f).

3.2 Tvrdosť

Tvrdosť bola meraná iba na tých vzorkách, na ktorých boli vykonané mechanické skúšky (14, 15, 15A, 15B, 15C, 15D, 15E). Z grafu 2 možno usúdiť, že vzorky 14–15B majú porovnateľné tvrdosti v rozmedzí $328 \pm 9,5$ HV10 – $334 \pm 14,0$ HV10. Vzorka 15C má vyššiu tvrdosť ako predchádzajúce vzorky s hodnotou $356 \pm 10,9$ HV10. Najvyššiu tvrdosť $370 \pm 8,5$ HV10 vykazuje vzorka 15D (žíhaná pri 1000 °C). Vzorka 15E má tvrdosť $358 \pm 21,1$ HV10, čo je hodnota porovnateľná s tvrdosťou vzorky 15C.



Graf 2 Grafické znázornenie tvrdostí vzoriek 14, 15 a jej tepelne spracovaných modifikácií.

3.3 Chemická analýza

Plošnou chemickou analýzou pri zväčšení 100x bolo určené prvkové zloženie všetkých vzoriek. Tabuľka 5 znázorňuje experimentálne zistené zloženie v hm. %. Analýzou bolo overené, že štruktúra všetkých vzoriek pozostáva z troch prvkov: Ti, Al, V.

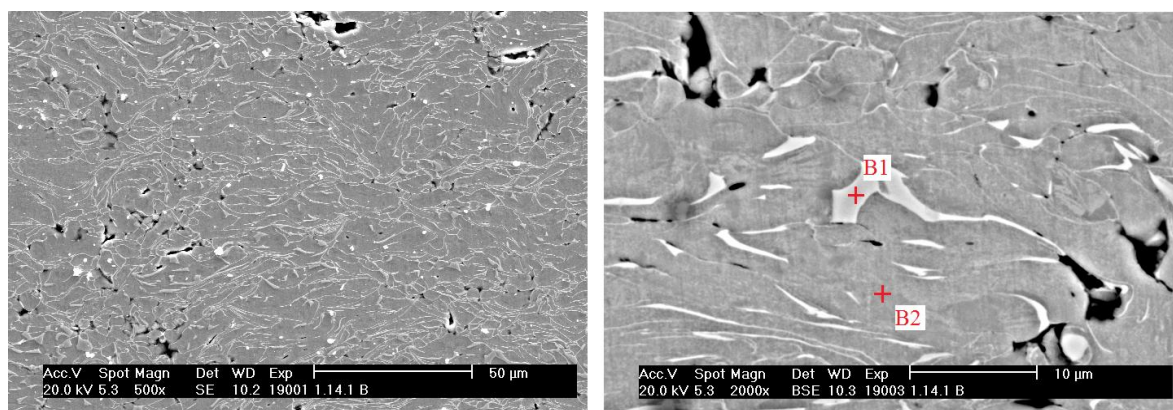
Tabuľka 5 Prvkové zloženie vzoriek.

vzorka	Prvkové zloženie v hm. %		
	Al	Ti	V
8	6,84	91,01	2,15
10	6,75	90,59	2,66
12	6,61	90,62	2,76
14	6,29	90,00	3,70
15	6,25	90,04	3,70
15A	6,22	90,15	3,63
15B	6,73	90,01	3,26
15C	6,48	89,84	3,68
15D	6,49	89,94	3,57
15E	5,86	90,91	3,23

3.4 Mikroštruktúra

3.4.1 Materiál 1.14.1

Mikroštruktúra vzorky 14 je tvorená časticami Ti6-4 (obr. 2.9). Prehľad štruktúry pri zväčšení 500x je na obr. 2.9 vľavo. Čierne oblasti reprezentujú póry v mikroštruktúre. Svetlá a tmavá fáza boli analyzované detailnejšie pri zväčšení 2000x – obr. 2.9 vpravo. Body B1 a B2 boli analyzované z hľadiska chemického zloženia, pričom ich výsledné zloženia sú v tabuľke 6.



Obr. 2.9 – vľavo mikroštruktúra vzorky 14 pri zväčšení 500x, vpravo detail pri zväčšení 2000x.

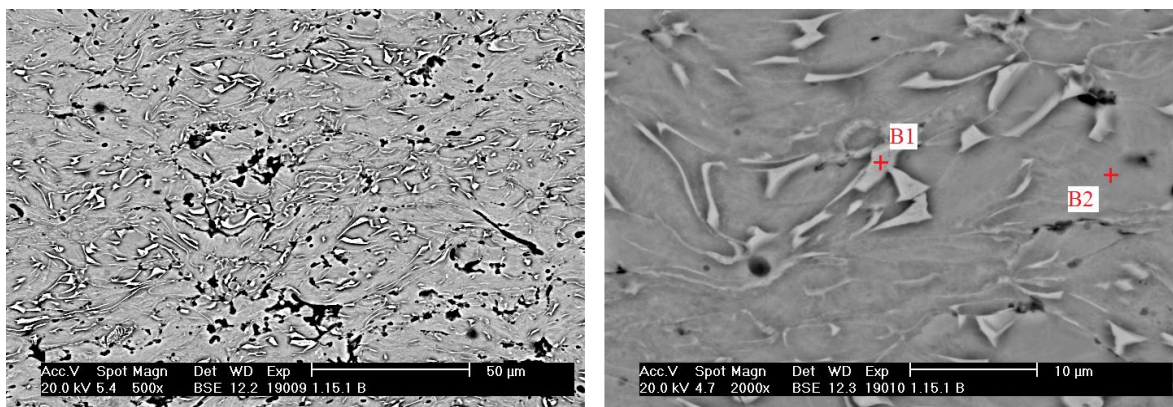
Z tabuľky 6 vyplýva, že svetlá fáza v bode B1 obsahuje veľké množstvo V, jedná sa o β fázu titánovej zliatiny. Naopak bod B2 obsahuje zvýšené množstvo Al. Z toho sa dá vyvodiť záver, že sa pravdepodobne jedná o α fázu. Oblasti fázy β majú tvar spleťov a v mikroštruktúre znázorňujú hranice dopadnutých častíc pôvodného prášku.

Tabuľka 6 Bodová analýza vzorky 14.

Bod	Prvkové zloženie v hm. %		
	Al	Ti	V
B1	3,22	73,63	23,15
B2	6,46	91,06	2,48

3.4.2 Materiál 1.15.1 bez TZ

Mikroštruktúra vzorky 15 je znázornená na obr. 2.10. Obrázok vľavo znázorňuje prehľadovú fotku pri zväčšení 500x. Je očividné, že vzorka je pórovitejšia ako vzorka 14. Obr. 2.10 vpravo znázorňuje detail pri zväčšení 2000x. Ako aj v predchádzajúcej vzorke, aj tu boli detekované 2 fáze. Bola vykonaná bodová analýza, ktorej výsledky sú v tab. 7.



Obr. 2.10 – vľavo mikroštruktúra vzorky 15 pri zväčšení 500x, vpravo detail pri zväčšení 2000x.

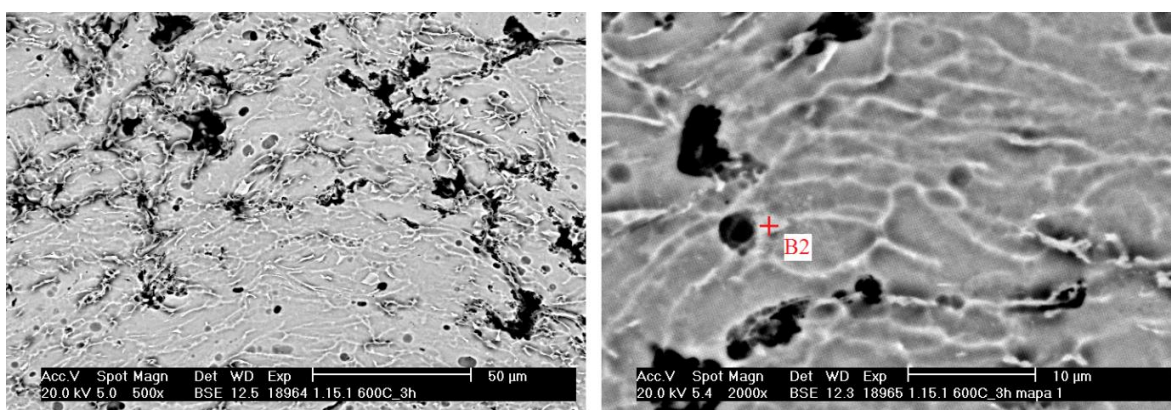
Z tabuľky 7 (podobne ako v predchádzajúcej podkapitole) vyplýva, že bod B1 reprezentuje β fázu a bod B2 reprezentuje α fázu titánovej zliatiny.

Tabuľka 7 Bodová analýza vzorky 15.

Bod	Prvkové zloženie v hm. %		
	Al	Ti	V
B1	3,41	80,27	16,33
B2	6,44	90,87	2,69

3.4.3 Materiál 1.15.1 žíhaný pri 600 °C / 3 hod

Mikroštruktúru vzorky 15A charakterizuje obr. 2.11. Z obr. vľavo je vidieť, že sa v štruktúre vyskytujú objemnejšie póry. Mimo to sa však štruktúra nezmenila v porovnaní so vzorkou 15. Detail pri zväčšení 2000x (obr. 2.11 vpravo) nasvedčuje tomu, že je β fáza v porovnaní s obr. 2.10 rozložená v štruktúre homogénnejšie. Zloženie β fáze v bode B2 je v tabuľke 8.



Obr. 2.11 – vľavo mikroštruktúra vzorky 15A pri zväčšení 500x, vpravo detail pri zväčšení 2000x.

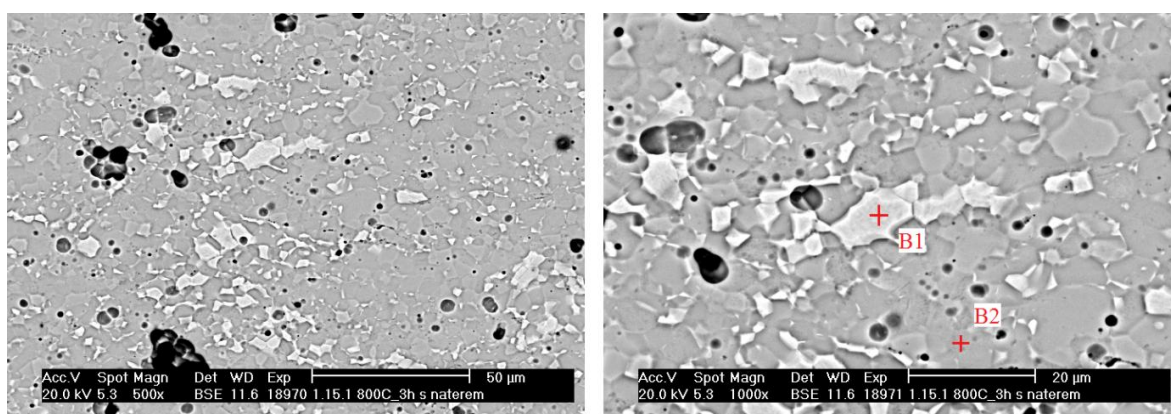
Z tab. 8 vyplýva, že tepelným spracovaním vzorky 15 pri 600 °C sa hm. % vanádu znižuje z 16,33 % (tab. 7) na 14,7 % (tab. 8).

Tabuľka 8 Bodová analýza vzorky 15A.

Bod	Prvkové zloženie v hm. %		
	Al	Ti	V
B2	5,46	79,84	14,70

3.4.4 Materiál 1.15.1 žiňaný pri 800 °C / 3 hod

Na obr. 2.12 je znázornená mikroštruktúra vzorky 15B. Z obr. vľavo (zväčšenie 500x) je očividné, že sa tepelným spracovaním zmenila morfológia. Rekryštalizáciou sa štruktúra takmer zotavila a sú v nej viditeľné zrná. Póry sa zaguľatili. Sú detekované svetlé zrná, ktoré sú rozložené v štruktúre nerovnomerne. Obr. vpravo znázorňuje detail mikroštruktúry pri zväčšení 1000x. Chemické zloženie bolo merané v bodoch B1 a B2. Ich výsledky sú v tabuľke 9.



Obr. 2.12 – vľavo mikroštruktúra vzorky 15B pri zväčšení 500x, vpravo detail pri zväčšení 1000x.

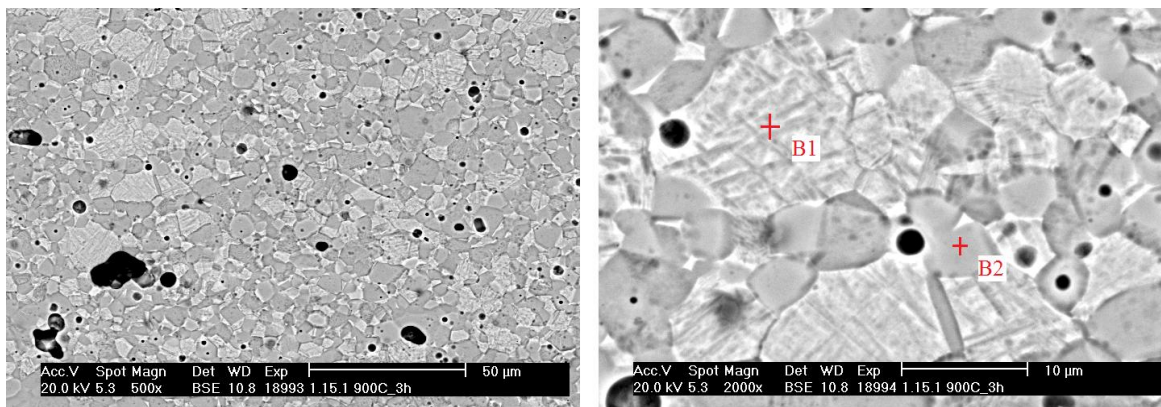
Z tabuľky 9 možno vyvodiť fakt, že bod B1 (svetlá fáza) reprezentuje β fázu, ktorá zmenila svoju morfológiu z takzvaných spletov na zrná. Táto fáza obsahuje menšie % V ako je tomu v predchádzajúcom prípade. Bod B2 označuje rovnoosú α fázu titánovej zliatiny.

Tabuľka 9 Bodová analýza vzorky 15B.

Bod	Prvkové zloženie v hm. %		
	Al	Ti	V
B1	4,74	84,01	11,25
B2	7,11	90,87	2,02

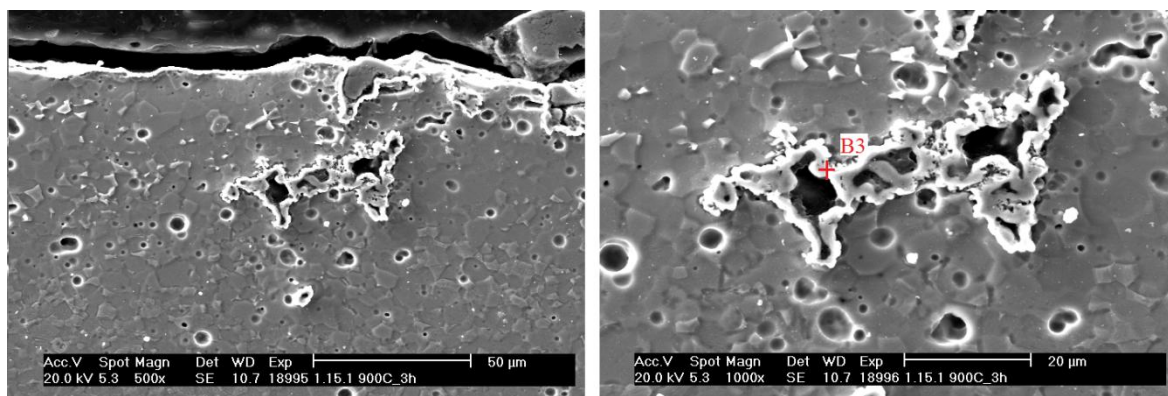
3.4.5 Materiál 1.15.1 žíhaný pri 900 °C / 3 hod

Obr. 2.13 znázorňuje plne zrekryštalizovanú mikroštruktúru vzorky 15C. Z obr. vľavo (zväčšenie 500x) je zrejme, že množstvo pórov sa oproti vzorkám 15A a 15B znížilo. Póry sa zaguľatili a sú menšie. Svetlá fáza je homogénne rozmiestnená v štruktúre a jej množstvo sa oproti vzorke 15B zvýšilo. Obr. vpravo zachytáva detail pri zväčšení 2000x. Tepelným spracovaním a ochladením vzorky na vzduchu došlo k prudkému schladnutiu, čo malo za následok zakalenie β fáze. Táto fáza sa transformovala pravdepodobne na martenzitickú fázu α' – ihlicovitý martenzit.



Obr. 2.13 – vľavo mikroštruktúra vzorky 15C pri zväčšení 500x, vpravo detail pri zväčšení 1000x.

Tesne pod povrchom vzorky 15C boli pozorované nepravidelné póry, obr. 2.14 vľavo (zväčšenie 500x). Tieto póry sú ohraničené tenkou vrstvičkou, ktorá bola následne analyzovaná. Bola prevedená chemická analýza v bode B3, obr. 2.14 vpravo (detail pri zväčšení 1000x). Výsledné zloženie je v tabuľke 10.



Obr. 2.14 – vľavo povrchová vrstva vzorky 15C pri zväčšení 500x, vpravo detail pri zväčšení 1000x.

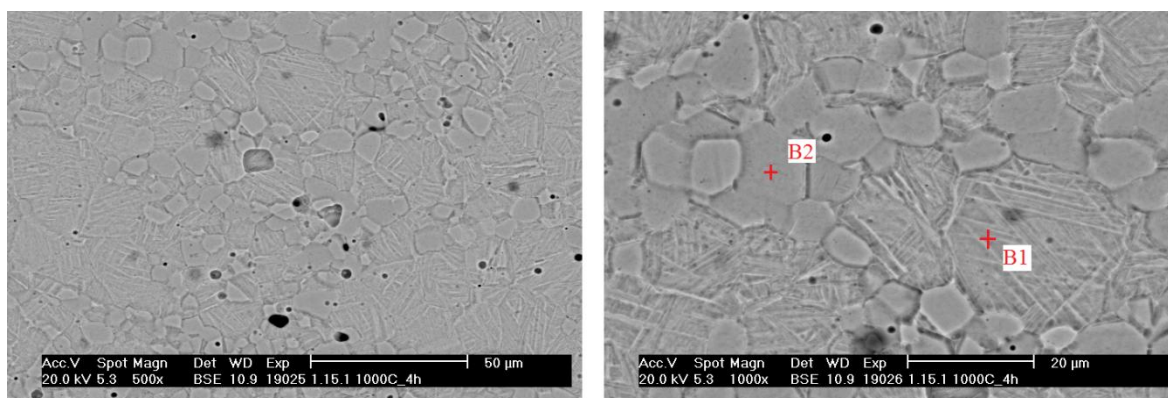
Opäť bola prevedená chemická analýza v bodoch B1 a B2 z obr. 2.13, ktorej výsledky sú v tabuľke 10. Bod B1 reprezentuje martenzitickú fázu, bod B2 označuje rovnoosú α fázu. V bode B3 (obr. 2.14) bolo pozorované množstvo N.

Tabuľka 10 Bodová analýza vzorky 15C.

Bod	Prvkové zloženie			
	Al	Ti	V	N
B1	5,28 hm. %	89,00 hm. %	5,72 hm. %	-
B2	6,71 hm. %	92,14 hm. %	1,15 hm. %	-
B3	14,92 atom. %	74,95 atom. %	2,49 atom. %	7,64 atom. %

3.4.6 Materiál 1.15.1 žiháný pri 1000 °C / 4 hod

Obr. 2.15 znázorňuje mikroštruktúru vzorky 15D. Z obrázku vľavo (pri zväčšení 500x) možno usúdiť, že množstvo pórov a ich veľkosť sú oproti predošlým vzorkám minimálne. Ako aj v predchádzajúcom prípade, aj pri vzorke 15D došlo po vytiahnutí z pece zo žihacej teploty 1000 °C k zakaleniu β fáze, ktorá sa transformovala na ihlicovitý martenzit α' . Pôvodná β fáza počas tepelného spracovania zhrubla, vďaka čomu boli pozorované veľké zrná, v ktorých sa nachádzajú martenzitické ihlice. Obr. vpravo znázorňuje detail pri zväčšení 1000x. Výsledky bodovej chemickej analýzy sú v tabuľke 11.



Obr. 2.15 – vľavo mikroštruktúra vzorky 15D pri zväčšení 500x, vpravo detail pri zväčšení 1000x.

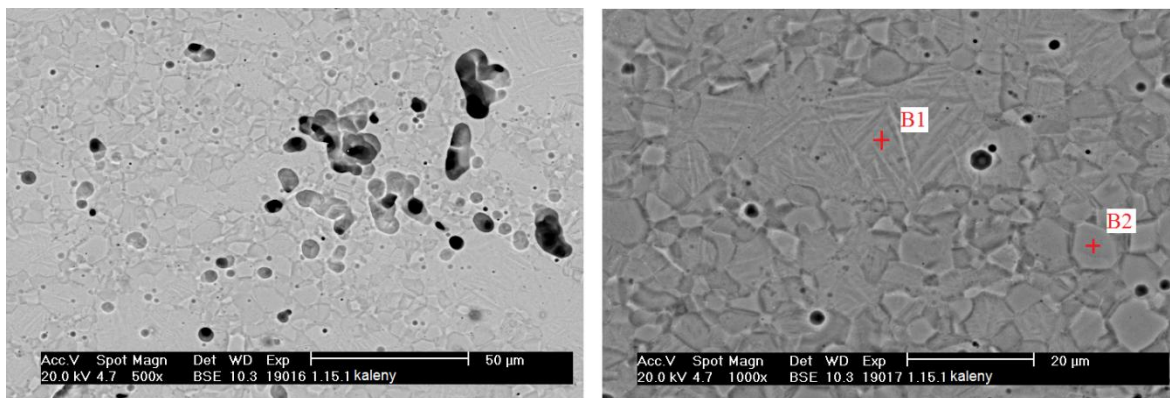
Bod B1 v obr. 2.15 označuje podľa tabuľky 11 martenzitickú fázu α' , bod B2 reprezentuje rovnoosú fázu α .

Tabuľka 11 Bodová analýza vzorky 15D.

Bod	Prvkové zloženie v hm. %		
	Al	Ti	V
B1	5,99	90,61	3,41
B2	6,34	92,44	1,23

3.4.7 Materiál 1.15.1 žíhaný, kalený a precipitačne spevnený

Na obr. 2.16 vľavo (zväčšenie 500x) je vidieť, že procesom kalenia a spevnenia sa oproti vzorke 15D zvýši množstvo a veľkosť pórov. Štruktúra vzorky 15E je veľmi podobná štruktúre vzorky 15D. Obr. vpravo znázorňuje detail pri zväčšení 1000x, z ktorého bola vytvorená bodová analýza v bodoch B1 a B2. Štruktúra pozostáva z martenzitickej fázy α' a rovnoosej α fáze. Výsledky bodovej analýzy sú v tabuľke 12.



Obr. 2.16 – vľavo mikroštruktúra vzorky 15E pri zväčšení 500x, vpravo detail pri zväčšení 1000x.

Ako aj v predchádzajúcom prípade vo vzorke 15D, aj tu bod B1 reprezentuje martenzitickú fázu α' a bod B2 označuje rovnoosú α fázu.

Tabuľka 12 Bodová analýza vzorky 15E.

Bod	Prvkové zloženie v hm. %		
	Al	Ti	V
B1	5,91	89,49	4,60
B2	6,42	91,95	1,63

3.4.8 Overenie funkcie náteru počas TZ

Nad rámec tejto práce bolo skúmané, aký má vplyv použitý náter na štruktúrne vlastnosti po tepelnom spracovaní. Bolo prevedené žíhanie vzorky, ktorá nebola opatrená náterom, na 800 °C po dobu 3 hod. Následne bola táto vzorka porovnaná s natretou vzorkou, ktorá bola tepelne spracovaná za rovnakých podmienok – 15B.

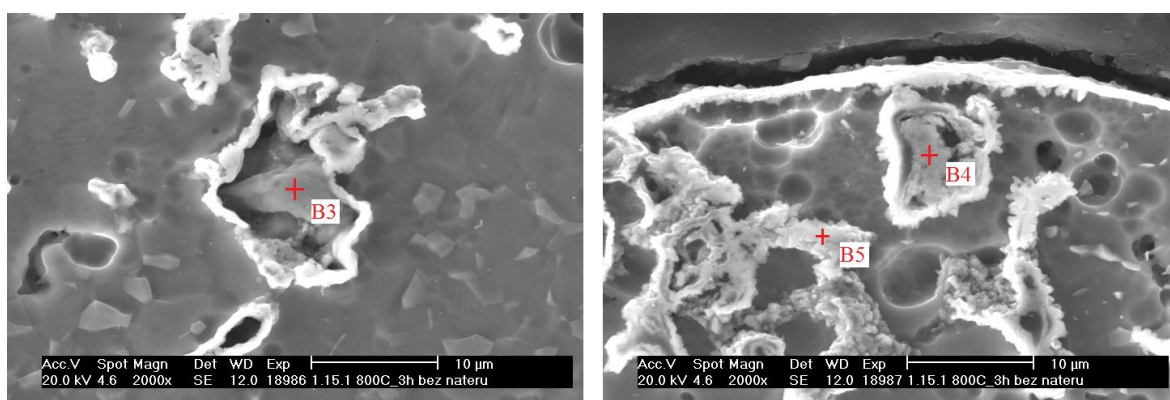
Pórovitosť vzorky bez náteru bola $6,414 \pm 0,66$ %. Táto hodnota sa zvýšila oproti vzorke s náterom 15B o 0,847 %. Vyššiu hodnotu pórovitosti mala iba vzorka 15A.

Tvrdosť vzorky bola $321 \pm 5,1$ HV10, čo je oproti vzorke 15B o 13 HV10 menej. Tým pádom ide o najnižšie zaznamenanú hodnotu tvrdosti spomedzi všetkých vzoriek.

Bola spravená plošná analýza pri zväčšení 100x. Jej výsledné namerané hodnoty v hmotnostných % sú Al – 6,04 %, Ti – 90,77 % a V – 3,19%. Percentuálna hodnota Al je nižšia približne o 0,7 %, inak sa tieto hodnoty výrazne nevychyľujú od hodnôt vzorky 15B.

Ďalej bola uskutočnená skúška úbytku okují po tepelnom spracovaní. Okuje tvorili u vzorky 15B 0,883 % zatiaľ čo u vzorky bez náteru bol po tepelnom spracovaní a zbavení okují nameraný hmotnostný úbytok až 3,703 %.

Mikroštruktúra vzorky bez náteru sa oproti vzorke 15B neodlišuje. Pozorované boli však zmeny v povrchovej vrstve vzorku bez náteru, obr. 2.17. Obr. vpravo znázorňuje detail pri zväčšení 2000x. Bod B4 označuje časticu uzavretú v póre, ktorá sa vyskytuje tesne pod povrchom. Bod B5 označuje ďalší útvar, ktorý sa nachádza hlbšie pod povrchom než častica B4. Obr. vľavo znázorňuje detail pod povrchom pri zväčšení 2000x. Bod B3 označuje časticu v póre. Táto častica sa spomedzi všetkých troch častíc nachádza najhlbšie pod povrchom vzorky. Všetky 3 častice boli skúmané bodovou chemickou analýzou. Výsledky sú v tabuľke 13.



Obr. 2.17 Mikroštruktúra vzorky 15B bez náteru– vľavo detail pod povrchom vzorky pri zväčšení 2000x, vpravo detail tesne pod povrchom vzorky pri zväčšení 2000x.

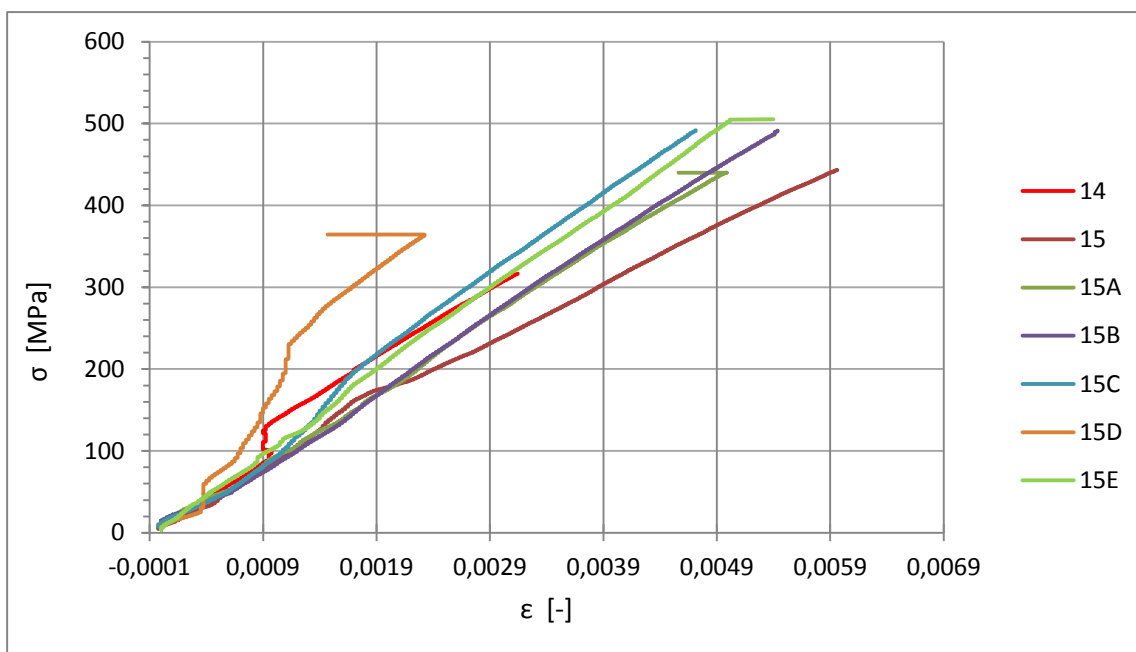
Z tabuľky 13 vyplýva, že v povrchovej vrstve vznikajú nitridy.

Tabuľka 13 Bodová analýza vzorky bez náteru.

Bod	Prvkové zloženie v atom. %			
	Al	Ti	V	N
B3	5,84	65,01	0,83	28,31
B4	2,10	55,80	-	42,10
B5	1,87	65,54	-	32,59

3.5 Výsledky mechanických skúšok

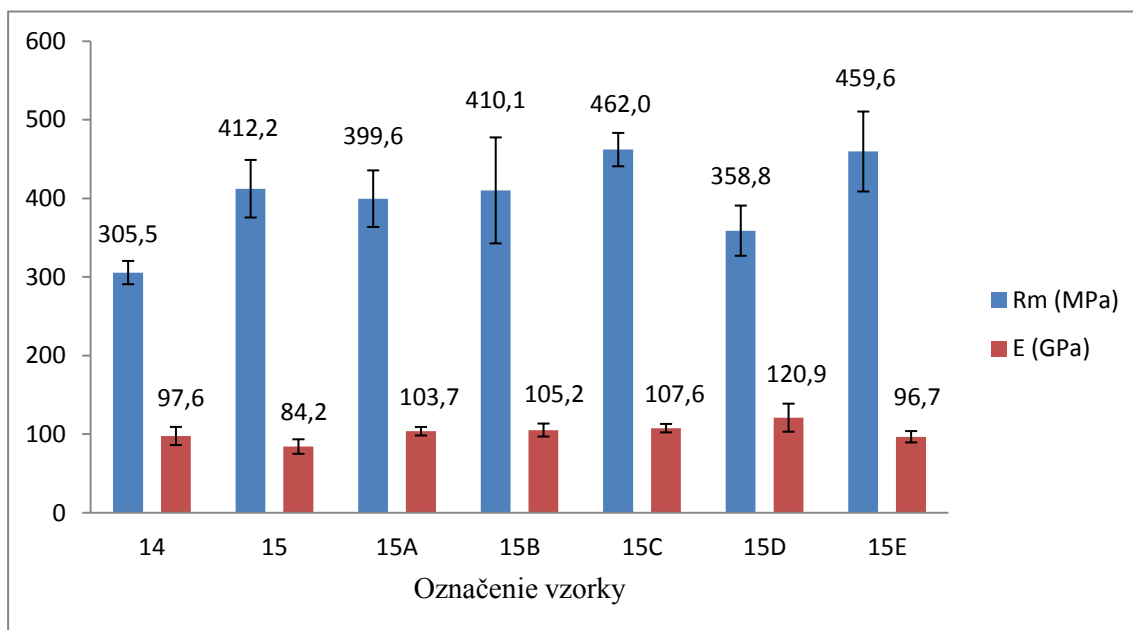
Z experimentálneho materiálu bolo drôtom vyrezaných 21 ťahových vzoriek. Následne boli rozdelené do siedmich skupín po 3 vzorky. Ťahové skúšky boli vykonané na troch vzorkách z materiálu 1.14.1 – 1. skupina, troch vzorkách z materiálu 1.15.1– 2. skupina a pätnástich vzorkách materiálu 1.15.1, ktoré boli rozdelené do 5-tich skupín taktiež po 3 vzorky. Z nich bola každá trojica spracovaná podľa navrhnutého druhu TZ (viz kapitola 2.3). Ťahové vzorky boli označené podľa tabuľky 3 a 4. Z každej trojice ťahových vzoriek bol vybraný 1 reprezentujúci ťahový záznam. Graf 3 znázorňuje 7 ťahových záznamov vybraných reprezentujúcich vzoriek každej skupiny. Z grafu možno vydedukovať, že ani jeden ťahový záznam nevykazuje známky prítomnosti medze klzu R_e .



Graf 3 Ťahové záznamy reprezentujúcich vzoriek v dodanom stave a po tepelnom spracovaní.

Zo všetkých 21 záznamov sa určili medze pevnosti - R_m , Youngove moduly pružnosti - E , maximálne sily - F_m , plastické predĺženia v percentách merané snímačom pri max. zaťažení - A_g a celková ťažnosť - A_t . Hodnoty A_t nepresiahli hodnotu 0,6 %, pričom A_g bola maximálne 0,1 %.

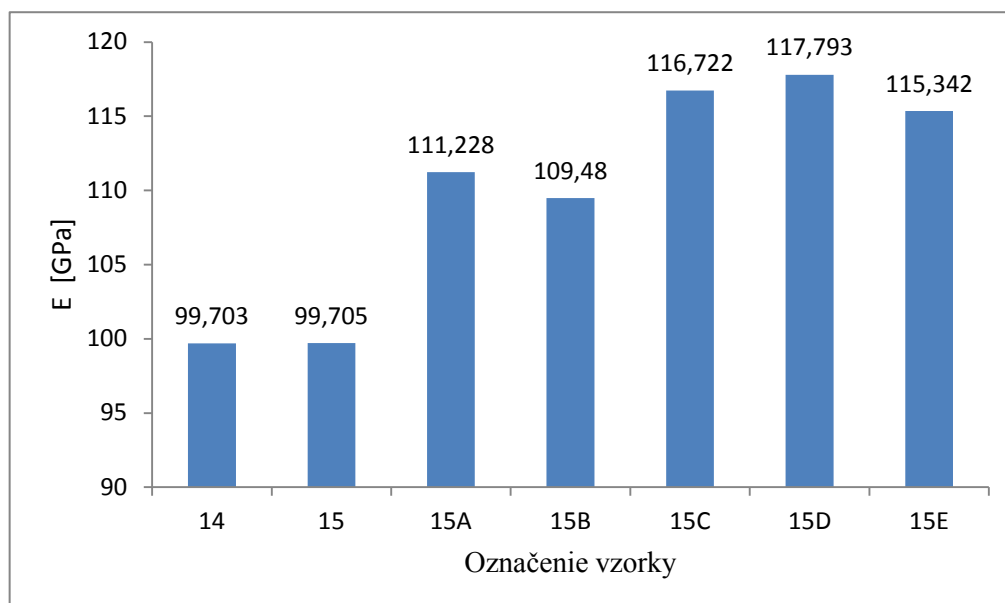
Hodnoty R_m a E boli spriemerované pre každú skupinu zvlášť a ich výsledky sú znázornené v grafe 4. Z ťahových záznamov nebolo možné identifikovať presné hodnoty modulov pružností. Maximálna odchýlka od priemernej hodnoty Youngovho modulu bola 17,9 GPa.



Graf 4 Priemerné hodnoty R_m a E získané z ťahových záznamov jednotlivých skupín vzoriek.

Vzorky 14 vykazujú najnižšiu hodnotu pevnosti $305,5 \pm 14,8$ MPa spomedzi všetkých vzoriek. Vzorky 15 majú pevnosť $412,2 \pm 36,6$ MPa. O trochu nižšiu pevnosť vykazujú vzorky 15A s hodnotou $399,6 \pm 36,0$ MPa. Porovnateľnú hodnotu priemernej pevnosti so vzorkami 15 majú vzorky 15B – $410,1 \pm 67,4$ MPa. U vzoriek 15C došlo k nárastu pevností oproti pôvodnému stavu bez TZ a to na hodnotu $462 \pm 21,2$ MPa. Porovnateľnú hodnotu pevnosti so vzorkami 15C mali aj vzorky 15E – $459,6 \pm 50,9$ MPa. Najnižšiu pevnosť z triedy materiálu 1.15.1 vykazovali vzorky 15D – $358,8 \pm 32,0$ MPa.

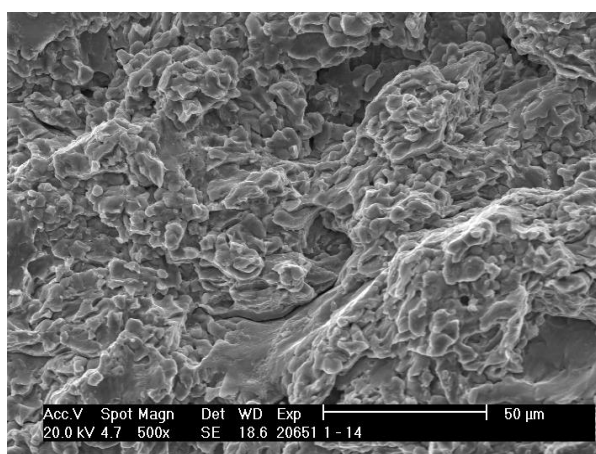
Pre presný výpočet Youngovho modulu bola použitá technika buđených kmitov (graf 5), pričom maximálna odchýlka od priemernej hodnoty činila hodnotu iba 0,075 GPa.



Graf 5 Hodnoty modulov pružnosti jednotlivých skupín vzoriek získané technikou buđených kmitov

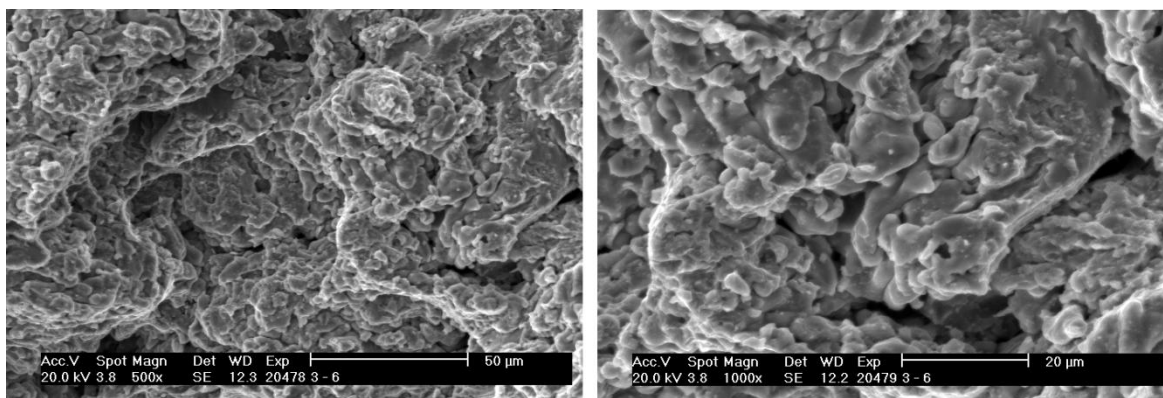
3.6 Fraktografia

Lomové plochy vzoriek 14 a 15 vykazovali rovnakú morfológiu lomových plôch. V celom priereze sa uplatňoval mechanizmus porušovania oddeľovania nanosených častíc, obr. 2.18.



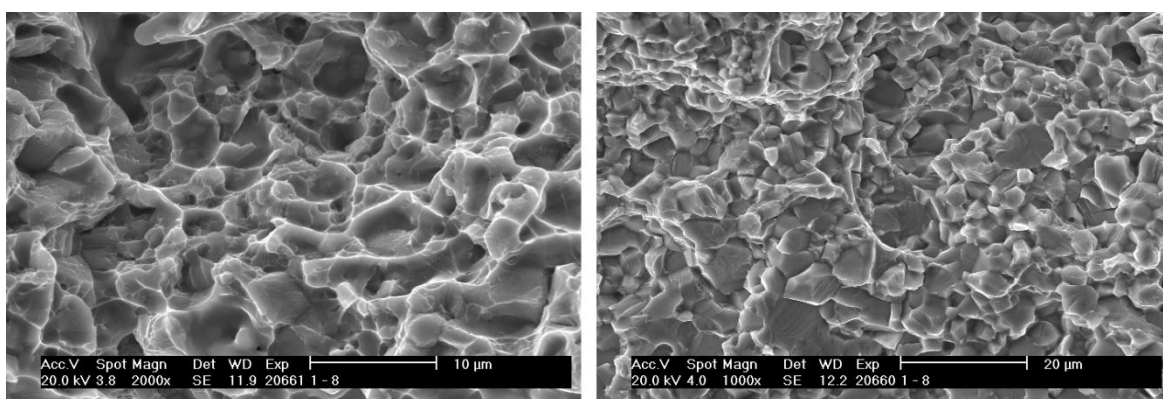
Obr. 2.18 Lomová plocha vzorky 14.

Morfológia lomovej plochy vzorky 15A sa zhodovala s morfológiou vzoriek 14 a 15. Aj tu nastal mechanizmus porušovania oddeľovaním častíc, obr. 2.19.



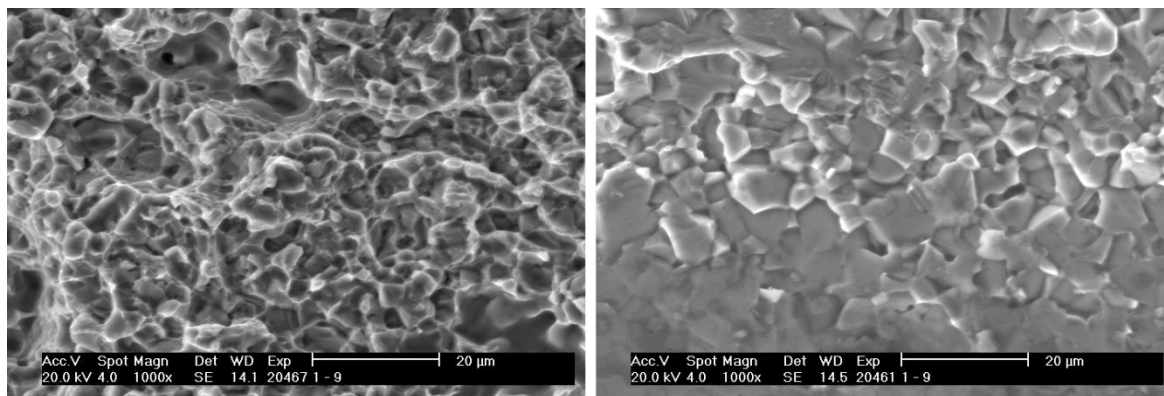
Obr. 2.19 Lomová plocha vzorky 15A vľavo, detail pri zväčšení 1000 x vpravo.

Majoritný mechanizmus porušovania vzorky 15B bol nízkoenergetický tvárny lom, obr. 2.20 vľavo. Po okrajoch lomovej plochy bol pozorovaný v malej miere transkryštalický štepový lom spolu s interkryštalickým, obr. 2.20 vpravo.



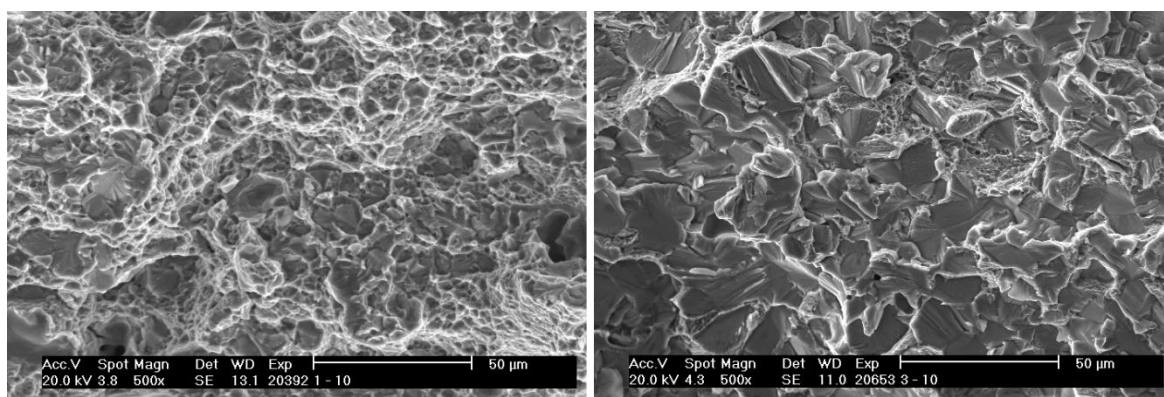
Obr. 2.20 Lomová plocha vzorky 15B, vľavo nízkoenergetický tvárny lom, vpravo interkryštalický a transkryštalický štepový lom po okrajoch lomovej plochy.

Detail lomovej plochy vzorky 15C je na obr. 2.21. Najviac zastúpeným lomom je nízkoenergetický tvárny lom, obr. 2.21 vľavo. Okrem neho sa na okrajoch minoritne vyskytovalo interkryštalické štepové porušenie so zriedkavými transkryštalickými zrnami, obr. 2.21 vpravo.



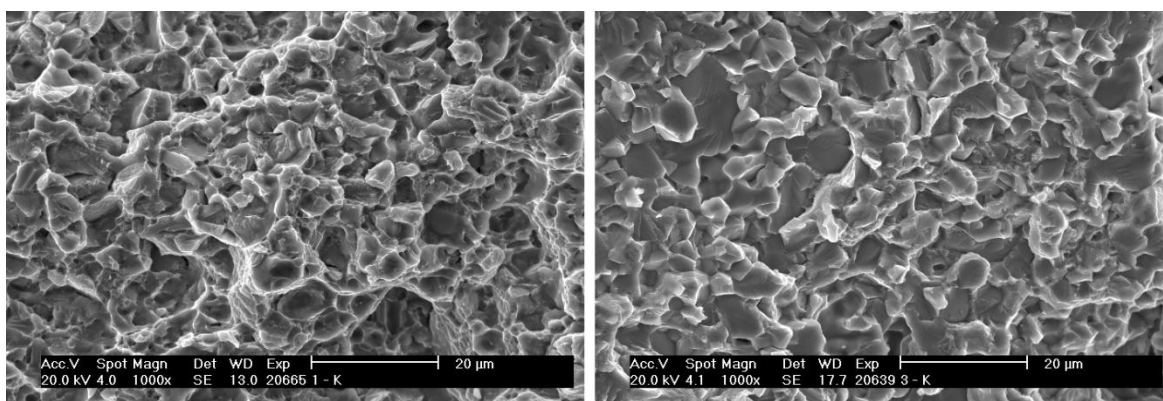
Obr. 2.21 Lomová plocha vzorky 15C, vľavo nízkoenergetický tvárny lom, vpravo interkryštalický a transkryštalický štepný lom po okrajoch lomovej plochy.

Vzorka 15D tak ako aj vzorka 15C vykazovala majoritne nízkoenergetické tvárne porušenie, obr. 2.22 vľavo. Okrem tvárneho porušenia sú na tomto obr. vo väčšej miere viditeľné aj štepne fazety (oproti ostatným vzorkám), ktoré charakterizujú transkryštalické štepne porušenie. Mechanizmus porušovania na okrajoch lomových plôch preukazoval známky transkryštalického štepného lomu, obr. vpravo.



Obr. 2.22 Lomová plocha vzorky 15D, vľavo nízkoenergetický tvárny lom so štepnými fazetami v malej miere, vpravo transkryštalický štepý lom po okrajoch lomovej plochy.

Lomová plocha vzorky 15E pozostávala majoritne z nízkoenergetického tvárneho lomu, obr. 2.23 vľavo. Okraje lomovej plochy boli pokryté interkryštalickými a transkryštalickými porušenými zrnami, obr. vpravo.



Obr. 2.23 Lomová plocha vzorky 15E, vľavo nízkoenergetický tvárny lom, vpravo transkryštalický a interkryštalický štepný lom po okrajoch lomovej plochy.

4 Diskusia

4.1 Pórovitosť

Pórovitosť bola vyhodnocovaná aj z fotiek zo svetelného mikroskopu. Avšak kontrast a rozlíšenie týchto fotiek neboli dostačujúce pre presné vyhodnotenie pórovitosti v programe Image J, preto bola volená varianta elektrónového mikroskopu.

Zo zdroja [19] a kapitoly 1.9 vyplýva, že pórovitosť sa v závislosti na zvyšujúcej teplote žihania do 800 °C znižuje a od 800 °C do 1000 °C rastie, pričom najvyššiu pórovitosť zaznamenali pri 1000 °C. Pórovitosť nanesej vrstvy bez TZ a tepelne spracovaných vzoriek pri 600 °C, 800 °C a 1000 °C bola $1,75 \pm 1,27 \%$, $0,95 \pm 0,45 \%$, $0,71 \pm 0,28 \%$ a $2,29 \pm 0,25 \%$. Výsledky z kapitoly 3.1 sú v rozpore s literatúrou [19]. Možnou príčinou sú rozdielne technologické parametre prípravy depozitu a rôzna doba výdrže počas žihania. Tepelné spracovanie podľa literárneho zdroja [19] prebiehalo vždy 6 hodín. Z toho vyplýva, že difúzne pochody prebiehali počas tepelného spracovania v depozite dvojnásobne dlhší čas ako tomu bolo v tejto diplomovej práci. Preto je pravdepodobné, že práve tepelným spracovaním v peci po dobu 3 hodín nemohlo dôjsť k potrebným difúznym pochodom tak, aby bola najnižšia pórovitosť pri 800 °C. Až vďaka dostatočnej difúzii pri 1000 °C došlo k zníženiu pórovitosti na minimálnu hodnotu.

Z grafu 1 je možné dokázať, že až na vzorku 15A má závislosť hustoty opačnú tendenciu ako závislosť pórovitosti na druhu tepelnom spracovaní. Fakt, že je pórovitosť najnižšia pri 1000 °C utvrdzuje zistenie, že je hustota tejto vzorky najvyššia spomedzi všetkých vzoriek.

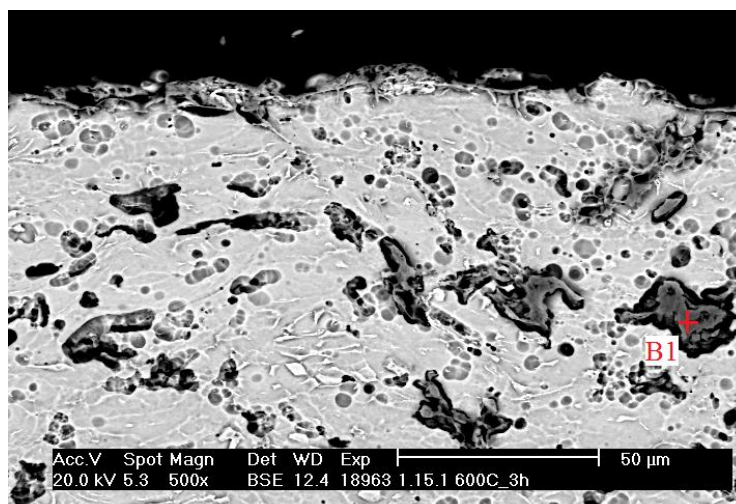
4.2 Tvrdosť

Z kapitoly 1.9.2 a 3.2 vyplýva, že pórovitosť je nepriamo úmerná výslednej tvrdosti. Tvrdosť deponovanej vrstvy podľa Khuna [19] je 413,6 HV. Nameraná tvrdosť vzorky 14 alebo 15 je nižšia ako táto hodnota v dôsledku vyššej pórovitosti. Najvyššiu tvrdosť zaznamenal Khun pri najnižšom percente pórovitosti. Tá istá tendencia bola overená aj v tejto diplomovej práci. Všetky druhy tepelného spracovania vzorky 15 viedli k zvýšeniu tvrdosti. Dodatočné zvýšenie tvrdosti zapríčiňuje výskyt martenzitickej fázy α' v mikroštruktúre.

4.3 Mikroštruktúra

Vzorky 14 a 15 boli pripravené za rovnakých technologických podmienok. Ich chemické zloženie β fáze sa od seba líši. Vzorka 15 vykazuje nižšie množstvo vanádu v tejto fáze než vzorka 14. Pravdepodobnou príčinou je, že nástrek deponovanej vrstvy materiálu označeného ako 1.14.1 bol vyrobený s menšou hrúbkou, v dôsledku čoho došlo k rýchlejšiemu schladnutiu depozitu ako v prípade materiálu označeného ako 1.15.1, ktorý mal dvakrát väčšiu hrúbku. Keďže rýchlym ochladením nebola umožnená z termodynamického hľadiska dostatočná difúzia vanádu von z β fázy, došlo k zaznamenaniu jeho rozdielneho chemického zloženia vo vzorkách 14 a 15.

Žíhaním vzorky 15 pri 600 °C (vzorka 15A) došlo k postupnej difúzii vanádu z pôvodnej β fáze čo malo za následok, že rozhranie medzi α a β fázou má vizuálne plynulejší prechod a nie je také ostré ako v prípade vzorky 15. Tepelným spracovaním nebol zaznamenaný výskyt zŕn. Nedošlo k rekryštalizácii. Pozorovaná bola aj mikroštruktúra vzorky 15A v okolí povrchu. Obr. 2.24 zachytáva výskyt skúmaných častíc vo vnútri pórov. Chemické zloženie častice označenej ako B1 je v tabuľke 14.



Obr. 2.24 Mikroštruktúra povrchu vzorky 15A pri zväčšení 500 x.

Pravdepodobnou príčinou výskytu oxidov titánu v podpovrchovej vrstve je nefunkčnosť náteru proti oxidácii titánovej zliatiny. Došlo k reakcii titánu na povrchu vzorky s kyslíkom počas zvýšených teplôt a následná difúzia oxidických častíc pod povrch. Difúzia bola sprostredkovaná veľkými pórmí.

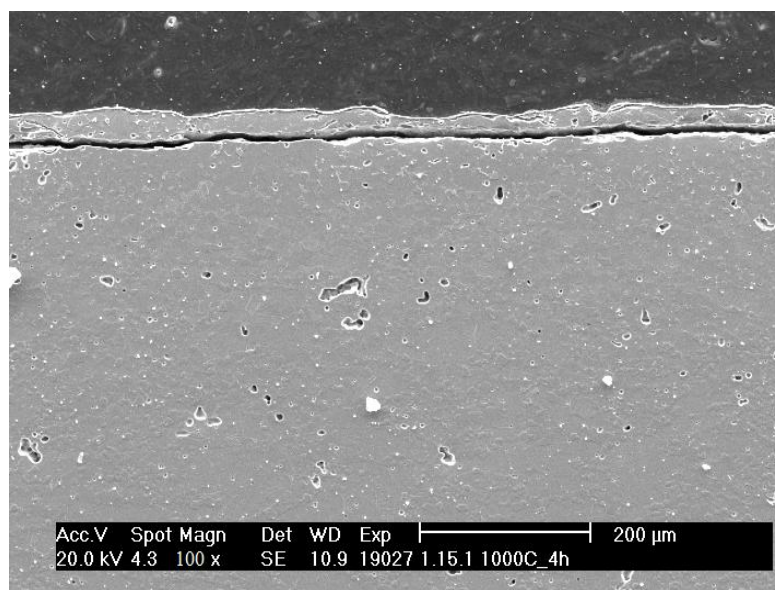
Tabuľka 14 Bodová analýza vzorky 15A.

Bod	Prvkové zloženie v atom. %		
	Al	Ti	O
B1	4,22	30,31	65,47

Žíhaním pri 800 °C dochádza vo vzorke 15B k rekryštalizácii. Striekané častice sa postupne transformujú na zrná. Príloha 1 znázorňuje fotografie poriadene na svetelnom mikroskope vzorky 15 a jej piatich druhoch tepelného spracovania. Z obr. možno rozoznať, že počiatky rekryštalizácie sú detekovateľné až vo vzorke 15B. Vzorky 15C, 15D, 15E sú už plne rekryštalizované zatiaľ čo vzorky 15 a 15A majú štruktúru tvorenú len spleťmi.

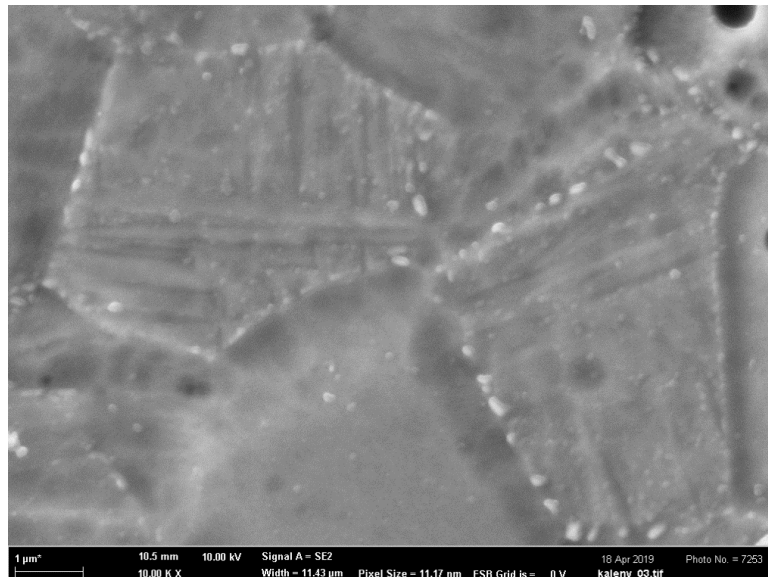
Žíhaním pri 900 °C sa zvyšuje množstvo vysokoteplotnej β fázy v mikroštruktúre vzorky 15C. Je viac homogénne rozložená v štruktúre než tomu je u vzorky 15B. Pozorovaná bola aj mikroštruktúra povrchu. Z obr. 2.14 je pravdepodobné, že póry, ktoré sú tesne pod povrchom (približne do hĺbky 50 μm), prenikli počas TZ do štruktúry z voľného povrchu. Tieto póry nie sú zaguľatené ako tie, ktoré sú v objeme materiálu. Tým pádom pôsobia ako koncentrátoři napätia počas vykonávania mechanických skúšok. Bodovou chemickou analýzou (tabuľka 10) bolo zistené, že póry sú ohraničené po obvode pravdepodobne tenkou vrstvou nitridu titánu. To značí fakt, že nitridy sa dostali po obvode pórov z povrchu vzorky. V samotných póroch neboli zaznamenané žiadne častice.

Vzorka 15D sa vyznačuje výskytom trhlín tesne pod povrchom vzorku. Trhliny vznikli pri TZ počas schladnutia z teploty 1000 °C. Obr. 2.25 znázorňuje detail povrchu vzorky. Trhlina je priamočiara a tiahne sa po celej dĺžke vzorky.



Obr. 2.25 Detail trhliny pod povrchom vzorky 15D pri zväčšení 100 x.

Mikroštruktúra vzorky 15E bola bližšie skúmaná na obr. 2.26. Precipitačným vytvrdením sa v štruktúre vylúčili drobné častice β , ktoré zlepšujú mechanické vlastnosti [20]. Z obr. 2.26 je viditeľné, že častice vyprecipitovali na hraniciach zŕn pôvodnej β fáze. Analýzou bolo overené, že veľkosť precipitátov je v rozmedzí 100 – 200 nm.



Obr. 2.26 Znáznornenie precipitátov vzorky 15E pozdĺž hraníc pôvodných zŕn β fáze.

Tesne pod povrchom vzorky 15E sa vyskytovali póry ohraničené pravdepodobne tenkou vrstvou nitridu titánu, rovnako ako tomu bolo v prípade vzorky 15C. Tieto špecifické póry, ktoré sú koncentrátormi napätia, boli pozorované do hĺbky približne 60 μm pod povrchom. Póry vznikli počas výdrže na kaliacej teplote (954 °C).

Overením funkčnosti náteru proti oxidácii pri 800 °C boli zistené nasledovné fakty:

- V podpovrchovej vrstve neboli zaznamenané žiadne oxidické častice ani zlúčeniny u vzorky bez náteru.
- Pri 800 °C vykazuje vzorka bez náteru vysokú reaktivitu s N na povrchu [27].
- Z obr. 2.17 a tab. 13 vyplýva, že u vzorky bez náteru sa vyskytujú častice nitridov v póroch. So zvyšujúcou sa hĺbkou pod povrchom sa znižuje percento dusíku vyskytujúceho sa v nitridoch. Častice nitridov sú krehké a tvrdé. Body B3 a B5 na obr. 2.17 označujú podľa chemického zloženia s vysokou pravdepodobnosťou nitridy typu Ti_2N . Póry nie sú zaguľatené a spolu s nitridmi tvoria koncentrátores napätia. Póry sa vyskytujú viac ako 100 μm pod povrchom.
- Náter bráni vzniku veľkého množstva pórov tesne pod povrchom, a tým pádom aj zvyšuje povrchovú tvrdosť vzorky.
- Náter bráni vzniku častíc nitridov v póroch a nadmernému množstvu okují.

4.4 Mechanické skúšky

Vzorka 14 má nižšiu pórovitosť ako vzorka 15 a zároveň aj nižšiu priemernú medzu pevnosti. Z toho vyplýva, že množstvo pórov nemá na pevnosť účink.

Vzorky 15A majú podobné priemerné pevnosti ako vzorky 15 v dôsledku rovnakej mikroštruktúry.

Žiháním pri 800 °C nedošlo takmer k žiadnej zmene priemernej pevnosti oproti vzorke 15. Je nutné poznamenať, že minimálny pokles pevnosti je menší ako pokles pri vzorke 15A. Pravdepodobnou príčinou, že odpevňovacím procesom pri 800 °C nedošlo k väčšiemu poklesu pevnosti ako pri 600 °C, je štatisticky nedostatočné množstvo nameraných dát pevností.

Žiháním pri 900 °C bola zaznamenaná najvyššia priemerná pevnosť zo všetkých vzoriek. Príčinou je výskyt martenzitu v štruktúre.

Priemerná pevnosť vzoriek 15D bola ovplyvnená výskytom povrchových trhlin vznikajúcich počas TZ a zhrubnutými zrnami vysokoteplotnej β fáze. Priemerná hodnota modulu pružnosti má najvyššiu hodnotu spomedzi všetkých vzoriek.

Zakalením a procesom precipitačného spevnenia bola priemerná medza pevnosti porovnateľná so vzorkami 15C. Nedošlo k znateľnému nárastu mechanických vlastností aj napriek tomu, že došlo k precipitácii β častíc.

Obecne možno dedukovať, že výsledné pevnosti sú polovičné v porovnaní s komerčne vyrábanou zliatinou Ti-6Al-4V, ktorej hodnoty R_m sú 895–1250 MPa. So zvyšujúcim sa stupňom tepelného spracovania sa zvyšuje Youngov modul pružnosti. Maximálna nameraná hodnota E je 117,793 GPa. Komerčne vyrábaná zliatina Ti-6Al-4V má hodnoty modulu pružnosti v rozmedzí 110–146 GPa. Z týchto poznatkov možno prehlásiť, že mechanické vlastnosti komerčne vyrábanej zliatiny sú oveľa lepšie ako zliatiny vyrábanej metódou cold spray. Avšak je možné sa týmto vlastnostiam priblížiť vhodnou voľbou parametrov striekania [20].

4.5 Fraktografia

Vzorky 14, 15 a 15A majú rovnaký mechanizmus porušovania. Lomové plochy vznikli v miestach najväčšieho oslabenia prierezu. Príčinou, že došlo práve k porušeniu mechanizmom oddeľovania častíc je fakt, že nedošlo k dostatočnému prepojeniu častíc počas depozície.

Vzorky 15B, 15C, 15D a 15E boli majoritne porušené nízkoenergetickým tvárnym lomom. Tieto vzorky boli po celom obvode na okraji porušované v menšej miere transkryštalickým a interkryštalickým štepným lomom. Najpravdepodobnejšou príčinou tejto morfológie porušovania na okrajoch vzoriek je nefunkčnosť náteru. V prípade nefunkčnosti náteru by totiž došlo k oxidácii povrchu a difúzii kyslíku pod povrch vzoriek. Kyslík má vysokú afinitu k titánu a spôsobuje skrehnutie štruktúry, v dôsledku čoho sa môže zmeniť mechanizmus porušenia z tvárneho na štepný. Príloha 2 znázorňuje štepný mechanizmus porušenia tesne pod povrchom pre vzorky 15B–15E. Príloha 2 a) reprezentuje vzorku 15B. V spodnej časti je vidieť interkryštalické štepné porušenie tesne pod povrchom. Šírka pásu tohto typu porušenia je spomedzi všetkých vzoriek v prílohe 2 najužšia. Príloha 2 b) znázorňuje, že šírka pásu interkryštalického porušenia po okraji vzorky 15C je širšia v dôsledku vyššieho stupňa oxidácie počas tepelného spracovania. Vzorka 15D má pod povrchom najširšiu oblasť štepného porušenia, pravdepodobne v dôsledku najvyššieho stupňa oxidácie povrchu– Príloha 2 c) vpravo. V prílohe 2 d) vľavo je povrch vzorky 15E. Stupeň oxidácie jej povrchu je porovnateľný so vzorkou 15C.

5 Záver

Cieľom tejto diplomovej práce bolo charakterizovať mikroštruktúru a chemické zloženie vzoriek Ti-6Al-4V, stanoviť mechanické vlastnosti deponovanej vrstvy v dodanom stave, zistiť vplyv tepelného spracovania na mechanické vlastnosti a určenie príčin zmien mechanických vlastností.

Boli skúmané dva druhy dodaných materiálov (1.14.1 a 1.15.1), ktoré boli vyrobené pri rôznych parametroch striekania. Mikroštruktúra vzoriek v dodanom stave je tvorená takzvanými spleťmi – roztrieštenými časticami, ktoré pozostávajú z rovnoosej α fázy a fázy β po okrajoch častíc. Vzorky v dodanom stave, u ktorých boli prevedené aj rôzne druhy tepelných spracovaní, mali vysokú pórovitosť – 6,303 % a polovičnú medzu pevnosti oproti konvenčne vyrábanej zliatine Ti-6Al-4V, pričom u žiadnej vzorky nebola nameraná medza klzu. Hodnoty celkovej ťažnosti všetkých vzoriek nepresiahli 0,6 %, z čoho možno vyvodiť záver, že nedošlo k plastickej deformácii vzoriek. Hodnota tvrdosti bola 328 HV10. Mechanizmom porušovania pre dodané materiály bol mechanizmus oddeľovania častíc. V tejto diplomovej práci boli skúmané dva typy tepelného spracovania. Prvým typom bolo žihanie pri 600 °C, 800 °C, 900 °C po dobu 3 hodín a žihanie pri 1000 °C po dobu 4 hodín. Druhým typom bolo žihanie pri 800 °C po dobu 3 hodín, kalenie a precipitačné vytvrdenie. Ako ochrana voči oxidácii vzoriek počas tepelného spracovania bol aplikovaný náter Condursal Z 1100. Nad rámec tejto práce bolo zistené, že náter chráni vzorky pred tvorbou väčšieho množstva okují a krehkých častíc nitridov v póroch pod povrchom, ale na ochranu voči oxidácii nemá náter na Ti-6Al-4V vplyv. Žihaním pri 600 °C nedošlo k zásadným zmenám či už v mikroštruktúre alebo v mechanických vlastnostiach. Zaznamenaný bol iba nárast pórovitosti. Žihaním pri 800 °C sa štruktúra rekryštalizovala a znížila sa pórovitosť oproti dodanému stavu. Ani tu nedošlo k zásadným zmenám v mechanických vlastnostiach oproti pôvodnému stavu materiálu. Majoritným mechanizmom porušovania bol nízkoenergetický tvárny lom, tak ako aj pre všetky nasledujúce typy vzoriek. Žihaním pri teplote 900 °C a následným vychladnutím na vzduchu sa štruktúra zakalila. Boli v nej pozorované α zrná a zrná pôvodnej β fázy, ktoré obsahovali martenzitickú fázu α' . Došlo k nárastu pevnosti a tvrdosti. Najhoršie mechanické vlastnosti vykazovali vzorky žihané pri 1000 °C, hoci ich pórovitosť bola najnižšia (1,203 %). Príčinou je zhrubnutie zŕn β fázy a výskyt trhlín v štruktúre po tepelnom spracovaní. Najpriateľnejšie vlastnosti vykazovali zakalené a vytvrdené vzorky, ktorých pórovitosť bola 2,207 %. Ich medza pevnosti bola 459,6 MPa. Modul pružnosti 115,3 GPa a tvrdosť 358 HV10.

V rámci ďalšieho výskumu je potrebná snaha znížiť množstvo pórovitosti, ktorá hrá významnú úlohu pre zlepšenie mechanických vlastností materiálu. To možno docieľiť hlavne optimalizáciou výrobných parametrov procesu spomínaných v teoretickej časti alebo návrhom vhodných parametrov tepelného spracovania.

6 Zdroje

- [1] RAOELISON, R.N., Ch. VERDY a H. LIAO. Cold gas dynamic spray additive manufacturing today: Deposit possibilities, technological solutions and viable applications: Deposit possibilities, technological solutions and viable applications. *Materials & Design*. 2017, **133**, 266-287. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.07.067>. ISSN 0264-1275. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026412751730744X>
- [2] RAOELISON, R.N., Y. XIE, T. SAPANATHAN, M.P. PLANCHE, R. KROMER, S. COSTIL a C. LANGLADE. Cold gas dynamic spray technology: A comprehensive review of processing conditions for various technological developments till to date: A comprehensive review of processing conditions for various technological developments till to date. *Additive Manufacturing*. 2018, **19**, 134-159. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.07.001>. ISSN 2214-8604. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221486041630207X>
- [3] PAPYRIN, A. *Cold spray technology*. London: Elsevier, 2007. ISBN 978-0-08-045155-8.
- [4] LI, Wenya, Kang YANG, Shuo YIN, Xiawei YANG, Yaxin XU a Rocco LUPOI. Solid-state additive manufacturing and repairing by cold spraying: A review: A review. *Journal of Materials Science & Technology*. 2018, **34**(3), 440-457. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.09.015>. ISSN 1005-0302. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1005030217302293>
- [5] *Coatings: Development of Sustainable Cold Spray Coatings and 3D Additive Manufacturing Components for Repair/Manufacturing Applications: A Critical Review* [online]. Basel: MDPI, 2017, **7**(8) [cit. 2018-12-15]. ISSN 2079-6412. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/coatings7080122>
- [6] GRIGORIEV, S., A. OKUNKOVA, A. SOVA, P. BERTRAND a I. SMUROV. Cold spraying: From process fundamentals towards advanced applications: From process fundamentals towards advanced applications. *Surface and Coatings Technology*. 2015, **268**, 77-84. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.09.060>. ISSN 0257-8972. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S025789721400869X>
- [7] ASSADI, H., H. KREYE, F. GÄRTNER a T. KLASSEN. Cold spraying – A materials perspective. *Acta Materialia*. 2016, **116**, 382-407. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.06.034>. ISSN 1359-6454. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645416304530>
- [8] PATTISON, J., S. CELOTTO, R. MORGAN, M. BRAY a W. O'NEILL. Cold gas dynamic manufacturing: A non-thermal approach to freeform fabrication: A non-thermal approach to freeform fabrication. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 2007, **47**(3), 627-634. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2006.05.001>. ISSN 0890-6955. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0890695506001313>
- [9] WANG, Xuemei, Feng FENG, Michael A. KLECKA, Matthew D. MORDASKY, Jacquelynn K. GAROFANO, Tahany EL-WARDANY, Aaron NARDI a Victor K. CHAMPAGNE. Characterization and modeling of the bonding process in cold spray additive manufacturing. *Additive Manufacturing*. 2015, **8**, 149-162. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2015.03.006>. ISSN 2214-8604. Dostupné také z:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214860415000251>

- [10] MENG, Fanchao, Dianyin HU, Ye GAO, Stephen YUE a Jun SONG. Cold-spray bonding mechanisms and deposition efficiency prediction for particle/substrate with distinct deformability. *Materials & Design*. 2016, **109**, 503-510. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.103>. ISSN 0264-1275. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127516310012>
- [11] WONG, Wilson, Ahmad REZAEIAN, Eric IRISSOU, Jean GABRIEL LEGOUX a Steve YUE. *Cold Spray Characteristics of Commercially Pure Ti and Ti6Al4V*. 2010, **89-91**, 639 s. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.89-91.639.
- [12] TAN, Adrian, Wen SUN, Yun PENG PHANG, Minghui DAI, Iulian MARINESCU, Zhili DONG a Emmalau LIU. *Effects of Traverse Scanning Speed of Spray Nozzle on the Microstructure and Mechanical Properties of Cold-Sprayed Ti6Al4V Coatings*. 2017, **26**, 1 s. DOI: 10.1007/s11666-017-0619-5.
- [13] MUNAGALA, Venkata naga vamsi, Valary AKINYI, P VO a Richard CHROMIK. *Influence of Powder Morphology and Microstructure on the Cold Spray and Mechanical Properties of Ti6Al4V Coatings*. 2018, **27**. DOI: 10.1007/s11666-018-0729-8.
- [14] BIRT, A.M., V.K. CHAMPAGNE, R.D. SISSON a D. APELIAN. Microstructural analysis of Ti-6Al-4V powder for cold gas dynamic spray applications. *Advanced Powder Technology*. 2015, **26**(5), 1335-1347. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apt.2015.07.008>. ISSN 0921-8831. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092188311500151X>
- [15] BHATTIPROLU, Venkata Satish, Kyle W. JOHNSON, Ozan C. OZDEMIR a Grant A. CRAWFORD. Influence of feedstock powder and cold spray processing parameters on microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V cold spray depositions. *Surface and Coatings Technology*. 2018, **335**, 1-12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.12.014>. ISSN 0257-8972. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897217312318>
- [16] MACDONALD, Daniel, Ruben FERNANDEZ, Francesco DELLORO a B JODOIN. *Cold Spraying of Armstrong Process Titanium Powder for Additive Manufacturing*. 2016. DOI: 10.1007/s11666-016-0489-2.
- [17] JAHEDI, Mahnaz, Saden ZAHIRI, Stefan GULIZIA, Bill TIGANIS, Caixian TANG a Darren FRASER. *Direct Manufacturing of Titanium Parts by Cold Spray*. 2009, **618**, 505 s. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.618-619.505.
- [18] MATTHEWS, N, Rhys JONES a G C. SIH. *Application Of Supersonic Particle Deposition To Enhance The Structural Integrity Of Aircraft Structures*. 2013, **57**. DOI: 10.1007/s11433-013-5367-z.
- [19] WIN, Khun, Adrian TAN, Wen SUN a Emmalau LIU. *Effect of Heat Treatment Temperature on Microstructure and Mechanical and Tribological Properties of Cold Sprayed Ti-6Al-4V Coatings*. 2016, **60**, 00 s. DOI: 10.1080/10402004.2016.1244584.
- [20] DONACHIE, Matthew J., c2000. *Titanium: a technical guide*. 2nd ed. Materials Park, OH: ASM International. ISBN 978-0-87170-686-7.
- [21] PTÁČEK, Luděk, c2003. *Nauka o materiálu I. 2.*, opr. a rozš. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM. ISBN 80-720-4283-1.
- [22] GOODHEW, Peter J., F. J. HUMPHREYS a R. BEANLAND. *Electron microscopy and analysis*. 3rd ed. New York, 2001. ISBN 978-0748409686.

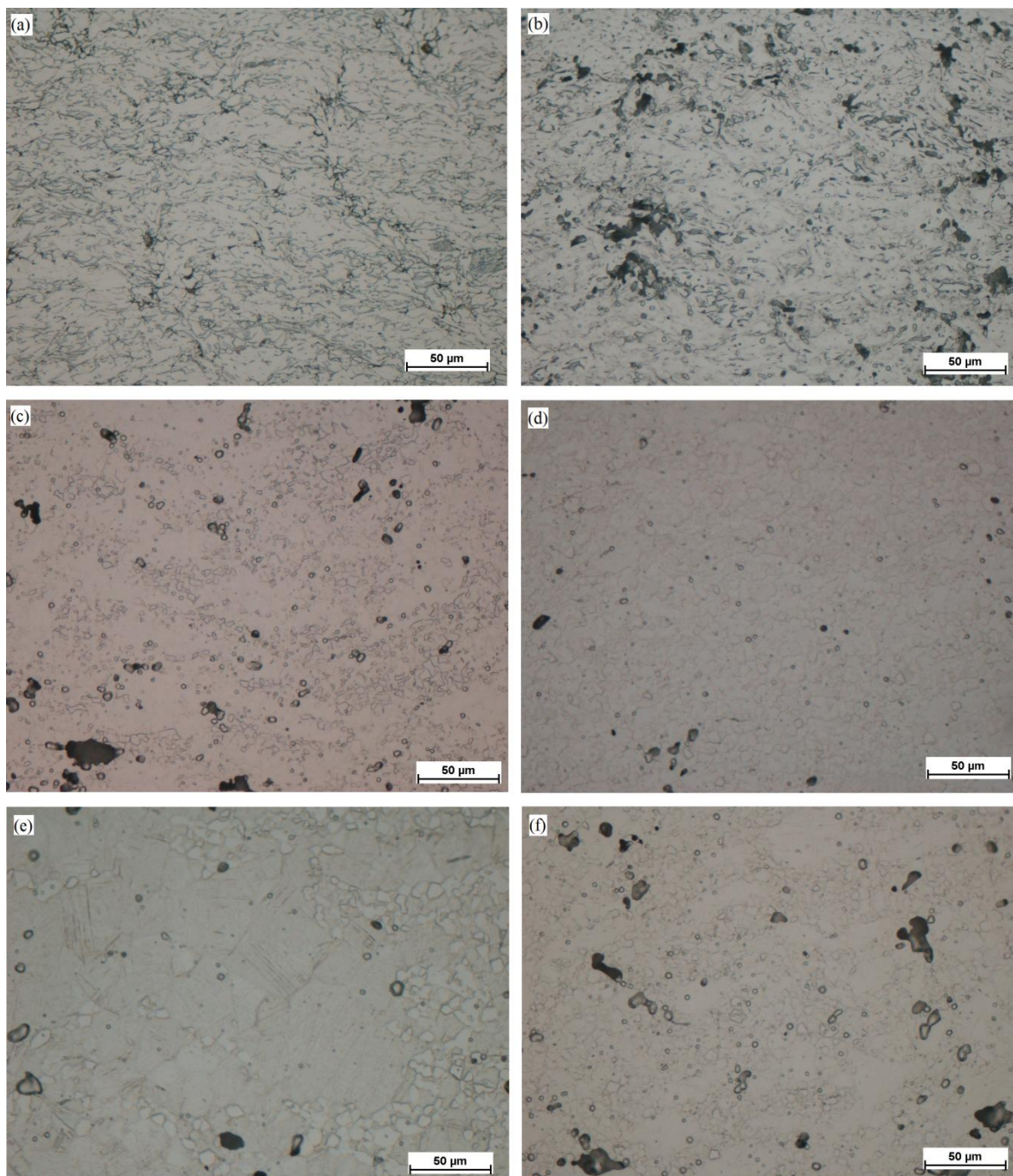
- [23] ČSN EN ISO 6507-1, *Kovové materiály - Zkouška tvrdosti podle Vickerse - Část 1: Zkušební metoda*, 2018. Brusel: Evropský výbor pro normalizaci.
- [24] *Impulse excitation technique* [online], [cit. 2019-04-17]. Dostupné z: <https://www.imce.eu/>
- [25] H LICENTIATE, T, Bijish BABU a , BABU, 2019/02/28. *Physically Based Model for Plasticity and Creep of Ti6Al4V*.
- [26] *Laboratorní pece* [online], c2019. Desná: Elsklo [cit. 2019-04-17]. Dostupné z: <http://www.elsklo.cz>
- [27] FIŠARA, Šimon, 2016. *VLIV TEPELNÉHO ZPRACOVÁNÍ NA MIKROSTRUKTURU SLITINY TiAl6V4*. Brno. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Prof. Ing. Rudolf Foret, CSc.

Zoznam použitých skratiek a symbolov

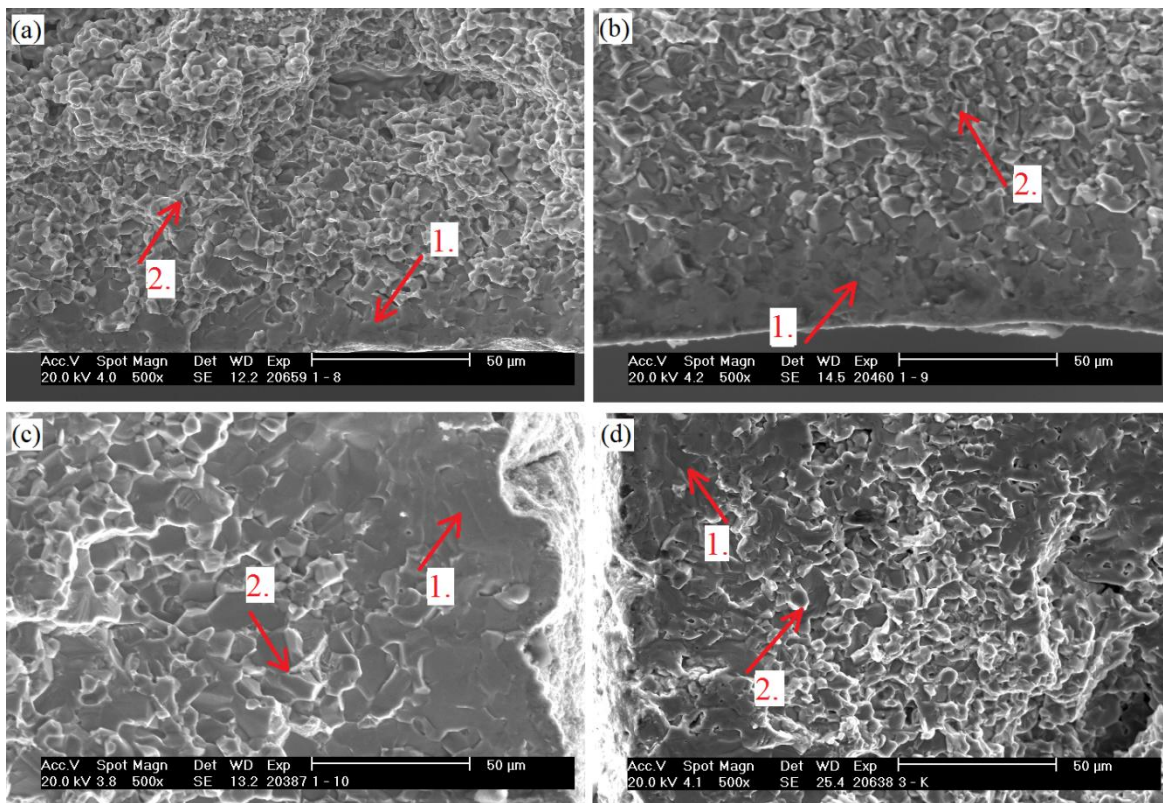
Symbol	Jednotka	Popis
A	[–]	konštanta
A _e	[m ²]	plocha prierezu trysky na výstupe
A _g	[%]	plastické predĺženie pri maximálnej záťaži
A _i	[m ²]	plocha prierezu trysky na vstupe
A _p	[m ²]	priemet povrchu častice v smere prúdu plynu
A _t	[%]	celková ťažnosť
A [*]	[m ²]	plocha prierezu v najužšom mieste trysky
a	[–]	konštanta
B	[–]	konštanta
b	[–]	konštanta
C	[–]	konštanta
C _D	[–]	koeficient ťahu
CS	–	cold spray
c _p	[J/kg*K]	merná tepelná kapacita
D	[N]	ťahová sila prúdiaceho plynu
d _p	[m]	priemer častice prášku
E	[GPa]	Youngov modul pružnosti
ECCI	–	zobrazenie kontrastu elektrónových kanálov
F _m	[N]	maximálna sila
FEA	–	analýza metódou konečných prvkov
HA	–	vysokoentropické zliatiny
HAZ	–	tepelne ovplyvnená zóna
hm. %	–	hmotnostné percento
K	[J/kg*K]	špecifická plynová konštanta
k _d	[–]	efektivita depozície
L _{conv}	[m]	dĺžka konvergentnej časti trysky
L _{div}	[m]	dĺžka divergentnej časti trysky
m	[–]	konštanta
m _c	[kg]	hmotnosť deponovaného prášku
m _p	[kg]	hmotnosť striekaného prášku
max.	–	maximálne
NP	–	nepravidelný prášok
n	[–]	konštanta
obr.	–	obrázok
P _e	[MPa]	tlak na výstupe trysky
P ₀	[MPa]	tlak na vstupe trysky

PEEK	–	polyetheréterketón
PEG	–	polyetylen–glykol
R_e	[MPa]	medza klzu
R_m	[MPa]	medza pevnosti
R_S	[J/kg*K]	špecifická plynová konštanta
SoD	–	vzdialenosť konca trysky od substrátu
SP	–	sférický prášok
T_0	[K]	teplota na vstupe trysky
T_m	[K]	teplota tavenia častice
T_p	[K]	teplota častice pred dopadom na substrát
T_{ref}	[K]	referenčná teplota
T_S	[K]	teplota substrátu
TZ	–	tepelné spracovanie
t_i	[s]	inkubačný čas
tab.	–	tabuľka
V_{rel}	[m/s]	relatívna rýchlosť medzi časticou a prúdom plynu
v_{cr}	[m/s]	kritická dopadová rýchlosť častice
v_{cr1}	[m/s]	prvá kritická dopadová rýchlosť častice
v_{cr2}	[m/s]	druhá kritická dopadová rýchlosť častice
v_p	[m/s]	rýchlosť častice pred dopadom na substrát
α	–	hexagonálna fáza Ti-6Al-4V
α'	–	martenzitická hexagonálna fáza Ti-6Al-4V
β	–	kubická priestorovo centrovaná fáza Ti-6Al-4V
γ	[–]	špecifický tepelný pomer
γ_{kr}	[–]	kritická deformácia
γ_{max}	[–]	maximálna deformácia
ε	[–]	deformácia
ε^*	[s ⁻¹]	rýchlosť deformácie
θ	[–]	normalizovaná teplota
λ	[W/m*K]	tepelná vodivosť
μ	[kg/m*s]	dynamická viskozita
ρ	[kg/m ³]	hustota
σ	[MPa]	napätie tečenia
σ_{UTS}	[MPa]	medza pevnosti v ťahu

Prílohy



Príloha 1 Mikroštruktúra zo svetelného mikroskopu pri zväčšení 500 x vzoriek (a) 15, (b) 15A, (c) 15B, (d) 15C, (e) 15D, (f) 15E.



Príloha 2 Znáozornenie interkryštalickeho a transkryštalickeho štepneho mechanizmu porušovania okrajov vzoriek (a) 15B, (b) 15C, (c) 15D, (d) 15E. Interkryštalicke štepne porušenie reprezentuje šípka 1. a kombináciu interkryštalickeho a transkryštalickeho štepneho porušenia šípka 2.